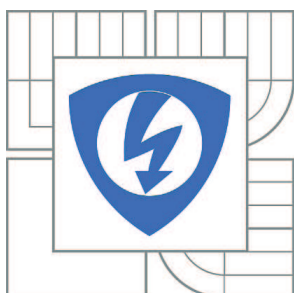


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH  
TECHNOLOGIÍ

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION  
DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC  
TECHNOLOGY

## VLIV PŘÍTLAKU V OLOVĚNÝCH AKUMULÁTORECH PRO HYBRIDNÍ ELEKTRICKÁ VOZIDLA

INFLUENCE OF PRESSURE IN THE LEAD-ACID BATTERIES FOR HYBRID ELECTRIC  
VEHICLES.

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

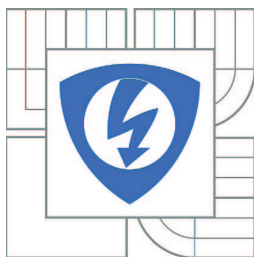
Bc. MAREK SVOBODA

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. PETR BAČA, Ph.D.

BRNO 2011



VYSOKÉ UČENÍ  
TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky  
a komunikačních technologií

Ústav elektrotechnologie

# Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor  
**Elektrotechnická výroba a management**

**Student:** Bc. Marek Svoboda

**ID:** 72881

**Ročník:** 2

**Akademický rok:** 2010/2011

## NÁZEV TÉMATU:

**Vliv přetížení v olověných akumulátorech pro hybridní elektrická vozidla**

## POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s problematikou PSOC režimu pro hybridní vozidla. Seznamte se s zaplavenou a bezúdržbovou konstrukcí olověných akumulátorů. Seznamte se s metodikou měření jednotlivých složek vnitřního odporu pokusné elektrody s nespojitým systémem rovnoběžných žebířků. Sestavte experimentální články lišící se typem aditiv a velikostí přetížení aplikovaného na elektrodový systém. Podrobně sledované články PSOC režimu cyklování. Vyhodnoťte změny sledovaných veličin.

## DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

**Termín zadání:** 7.2.2011

**Termín odevzdání:** 19.5.2011

**Vedoucí práce:** doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.

**prof. Ing. Jiří Kazelle, CSc.**

*Předseda oborové rady*

## UPOZORNĚNÍ:

Autor diplomové práce nesmí při vytváření diplomové práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

## ABSTRAKT:

Olověné akumulátory v hybridních elektrických vozidlech (HEV) pracují v režimu PSoC (Partial State of Charge). Právě v tomto režimu dochází k novým mechanismům poruch. Tyto mechanismy jsou často dávány do souvislosti s nevratnou sulfatací záporných elektrod.

Úkolem výzkumu je, aby sulfatace záporné elektrody již nebyla limitujícím faktorem životnosti článku a zlepšení životnosti olovených akumulátorů plánovaných pro použití v HEV.

## ABSTRACT:

Lead-acid batteries for hybrid electric vehicles (HEV) are functioning in PSoC regime (Partial State of Charge). In PSoC regime new fail mechanisms occur. These mechanisms usually lead to nonreversible sulphation of negative electrodes.

Main aim of this research is to avoid negative electrode sulphation and to improve lifetime of lead-acid accumulators used in HEV.

## KLÍČOVÁ SLOVA:

hybridní elektrické vozidlo, olověný akumulátor, ventilem vybavený olověný akumulátor, stav částečného nabití, předčasná ztráta kapacity

## KEY WORDS:

hybrid electric vehicles, lead-acid accumulator, valve regulated lead acid batteries, partial state of charge, premature capacity loss

## Bibliografická citace mé práce:

SVOBODA, M. *Vliv přetlaku v olověných akumulátorech pro hybridní elektrická vozidla*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2011. 63 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Petr Bača, Ph.D..

## Prohlášení autora o původnosti díla:

Prohlašuji, že jsem tuto vysokoškolskou kvalifikační práci vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce, s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury. Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této diplomové práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

V Brně dne 5. 5. 2011

Marek Svoboda

.....

## Poděkování:

Děkuji vedoucímu diplomové práce doc. Ing. Petru Bačovi, Ph.D. za pomoc, podněty a připomínky při plnění úkolů realizovaných během řešení diplomové práce. Dále děkuji Ing. Radku Bilkovi za poskytnuté odborné rady a připomínky.

Rád bych také poděkoval mým rodičům za podporu během studia.

V Brně dne 5. 5. 2011

Marek Svoboda

.....

# Obsah

Obsah .....	5
Úvod .....	7
1 Historie vozidel na elektrický pohon .....	9
1.1 Elektromobily .....	9
1.2 Hybridní vozidla .....	10
1.3 Koncept hybridních vozidel .....	18
2 Elektrochemické zdroje .....	20
2.1 Primární články .....	20
2.2 Sekundární články .....	21
2.3 Palivové články .....	22
3 Baterie využívané v HEV .....	23
3.1 VRLA olověné akumulátory .....	24
3.2 NiCd .....	24
3.3 NiMH .....	25
3.4 Ni-Zn .....	25
3.5 Li-ion .....	25
3.6 Li-pol .....	25
4 Olověné akumulátory .....	26
4.1 Rozdělení olověných akumulátorů podle použití .....	26
4.1.1 Startovací baterie .....	26
4.1.2 Trakční baterie .....	26
4.1.3 Staniční baterie .....	27
4.2 Rozdělení olověných akumulátorů podle technologie .....	27
4.2.1 Konvenční akumulátory .....	27
4.2.2 Spirálové baterie .....	28
4.2.3 VRLA články .....	28
4.2.4 Gelové baterie .....	28
4.2.5 AGM baterie .....	28
4.3 Princip činnosti .....	29
4.4 Konstrukce .....	30
4.4.1 Elektrody .....	30
4.4.2 Separátory .....	31
4.4.3 Elektrolyt .....	31
4.4.4 Akumulátorové nádoby a víka .....	31
5 PCL efekty .....	33
6 Popis experimentálních článků .....	34
7 Metodika měření pracovního režimu akumulátorů v HEV .....	39
7.1 Automatizované měřicí pracoviště pro pracovní režim olověných akumulátorů v hybridních elektrických vozidlech .....	39

8	Vnitřní složky odporu olověného akumulátoru .....	41
9	Rozdílová metoda měření odporu kontaktní vrstvy kolektor - aktivní hmota.....	41
9.1	Automatizované měřicí pracoviště pro měření odporu kontaktní vrstvy kolektor - aktivní hmota .....	44
10	Experiment .....	45
10.1	Režim rychlého cyklování 1.PSoC běh.....	46
10.2	Potenciály elektrod a napětí článku.....	47
10.3	Měření odporu kontaktní vrstvy kolektor $R_k$ - aktivní hmota $R_m$ .....	50
10.4	Režim rychlého cyklování 2.PSoC běh.....	56
10.5	Režim rychlého cyklování 3.PSoC běh.....	58
10.6	Režim rychlého cyklování všechny PSoC běhy.....	59
11	Závěr.....	61
12	Seznam použitých zdrojů.....	62

## Úvod

Hybridní vozidla už mají v dnešní době pevnou pozici na trhu. Od uvedení prvního sériově vyráběného hybridního vozidla na trh v roce 1997 uplynula již dlouhá doba. Zprvu bylo na hybridní vozidla hleděno jako na technickou kuriozitu, ale s postupem času se stále více a více rozšiřovaly. V současnosti nabízí každá větší automobilka hybridní automobil a z novin se dozvídáme o nových konceptech hybridních vozidel.

Hybridní vozidla pronikla i do segmentu luxusních a závodních aut. Koho by napadlo, že automobilka Porsche nasadí do závodů automobil s hybridním pohonem. A přece, Porsche 911 GT3 R Hybrid se již objevil na závodních okruzích.



Obr. 1 Porsche 911 GT3 R Hybrid

Rozvoji hybridních vozidel pomáhá snaha snížit spotřebu fosilních paliv. Snížení spotřeby má pozitivní vliv na životní prostředí, kde především ve městech ubude škodlivin z výfukových plynů. Zároveň se ale snížení spotřeby projev i sníženými náklady na provoz automobilu, protože elektromotor pomáhá především při rozjíždění a akceleraci, při kterých je spotřeba spalovacích motorů největší. [1]

Hybridní vozidla zároveň ukazují trendy, kterými se automobilový průmysl bude dále ubírat. Takzvané plug-in hybridy, které je možné nabíjet z elektrické sítě, dají záminku k vybudování dobíjecích stanic. Pokud se tedy v budoucnu zlepší akumulátory do té míry, že elektromobily budou schopny ujet velké vzdálenosti na jedno nabití a nabíjení bude zároveň rychlé, síť dobíjecích stanic už bude připravena a masovému rozšíření nebude stát nic v cestě.

Objevují se názory, že hybridní a elektrická vozidla jsou stejně neekologická jako vozidla se spalovacími motory, protože elektřina se musí také vyrobit. To je sice pravda, pokud se elektřina vyrábí v tepelných elektrárnách přínos hybridních a elektrických vozidel je zpochybnitelný. Je ale nutné vzít do úvahy rychlý rozvoj alternativních zdrojů elektřiny jako jsou sluneční, větrné, vodní a geotermální elektrárny, které vyrobí „čistou“ energii. Tlak

ekologů a ochránců životního prostředí je silný a projevuje se podporou obnovitelných zdrojů a hybridních vozidel i ze strany států.



Obr. 2 Koncept elektromobilu Audi e-tron s Wankelovým motorem ve funkci generátoru elektřiny

Problémem, který je nutno vyřešit, je jaký druh akumulátoru do hybridního automobilu použít. S tím souvisí řada dalších neméně významných otázek: Jak dlouho akumulátor vydrží? Za jak dlouho se nabije? Kolik bude stát případná výměna? Lze akumulátor ekologicky recyklovat?

V hybridních vozidlech je možné použít olověný akumulátor. Olověný akumulátor je robustní, levný a plně recyklovatelný. Jeho největší nevýhodou je hmotnost. Proto se pravděpodobně nevyužije v závodních vozidlech, ale například pro dodávky nebo autobusy je velmi vhodný.

Akumulátory pro hybridní elektrická vozidla musí pracovat tak, aby byly schopny nabíjet se například při rekuperačním brzdění. Proto je používán režim částečného nabití (Partial State of Charge, PSOC), kdy je akumulátor nabit přibližně z 50% a přijímání elektrického náboje je velmi efektivní i při vysokém nabíjecím proudu. V režimu částečného nabití olověných akumulátorů ale dochází k nežádoucím jevům, které se projevují ztrátou kapacity a ztrátou nabíjecí schopnosti. Tyto jevy jsou označovány jako PCL.

Jednou z možností, jak předejít nežádoucím jevům, je nalezení nových příměsí do aktivních hmot olověných akumulátorů. Problematika optimalizace záporné aktivní hmoty a celého akumulátoru, aby byl spolehlivě využitelný v hybridních vozidlech, je cílem této práce.



# 1 Historie vozidel na elektrický pohon

## 1.1 Elektromobily

Myšlenka využití elektromotoru v automobilech není nová. První automobily na elektrický pohon se začaly vyrábět již ve druhé polovině 19. století. Umožnily to převratné objevy v oblasti elektřiny a magnetizmu. Michael Faraday popsal princip elektromagnetické indukce a umožnil tak konstrukci elektromotorů, první funkční elektromotor byl sestaven roku 1833 Thomasem Davenportem. Gaston Platné vytvořil roku 1859 první prakticky použitelný olověný akumulátor.

V počátcích automobilizmu elektromobily směle konkurovaly parním i spalovacím motorům. Již v roce 1835 navrhl v Holandsku profesor Sibrandus Strating malý elektromobil, později ho i se svými studenty zrealizoval. Camille Jenatzy v roce 1899 překonal v elektromobilu (viz Obr. 3 ) vlastní konstrukce jako první rychlost 100 km/h. František Křižík postavil v roce 1895 elektromobil poháněný stejnosměrným elektromotorem o výkonu 3,6 kW, druhý jeho elektromobil byl vybaven v každém zadním kole 2,2 kW elektromotorem. Elektromobil torpédo KID dosáhl v roce 1902 dokonce rychlosti 170 km/h.



Obr. 3 Camille Jenatzy v elektromobilu vlastní konstrukce.

Na počátku 20. století byly elektromobily v USA rozšířenější než vozidla se spalovacími motory. Ve Vídni byly běžné kočáry s elektrickým pohonem. Stávaly před známou Sachrovou cukrárnou, kde nabíjely své akumulátory ze zásuvek. V té době nebylo žádné vozidlo tak tiché, bezpečné a spolehlivé jako elektromobil. Doba největšího rozšíření elektromobilů trvala

přibližně do roku 1940, ale se zdokonalením spalovacích motorů význam elektromobilů velmi rychle upadal. Teprve na počátku 90. let 20. století se myšlenka elektromobilu opět stává aktuální, především díky snaze o šetření fosilních paliv.[2]

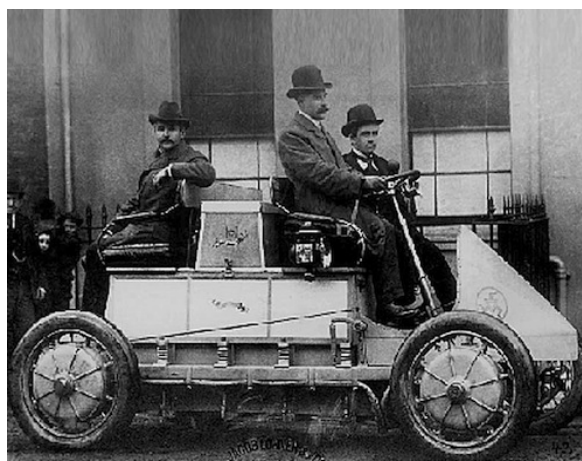


Obr. 4 Hansa-Lloyd Elektromobil CL5 nebo DL5, 1923

## 1.2 Hybridní vozidla

První pokus o kombinaci dvou druhů pohonu byl vůz tažený koněm ale zároveň s parním pohonem. Myšlenka hybridního pohonu tedy není žádnou novinkou. Ovšem hybridní pohon jak jej chápeme dnes, se objevil až na konci 19. století.

Výrobcem prvního hybridního automobilu byl Ferdinand Porsche. Porsche vytvořil na svou dobu unikátní princip, kdy se zážehový motor využil k pohonu dynama, které nabíjelo akumulátory. Elektřina z akumulátorů se pak využívala k pohonu elektromotorů v předních kolech. Obdobný princip v současnosti využívají moderní vozidla jako Chevy Volt, Opel Ampera nebo Volvo ReCharge. Na Světové výstavě v Paříži v roce 1900 se tento hybrid pojmenovaný Lohner - Mixte (viz Obr. 5 ) stal senzací a během chvíle se ho prodalo 300 kusů. V roce 1901 tento automobil vyhrál Exelberg Rally. Dokázal při tom ujet až 50 km rychlostí 50 km/h. Nová modernizovaná verze měla elektromotory ve všech čtyřech kolech a dosahovala rychlosti 110 km/h už v roce 1903.



Obr. 5 Lohner Mixte Ferdinanda Porsche

V roce 1915 společnost Woods Motor Vehikle, vytvořila systém pohonu „Dual Power“. Tento systém využíval při nízké rychlosti elektromotor a při potřebě vyššího výkonu se zapíнал benzínový agregát.

Na počátku 20. století hybridní elektromobily vyráběly firmy General Electric, Siemens, Mercedes nebo Daimler. Éru elektromobilů a hybridních vozidel ukončila levná nafta, zdokonalení spalovacího motoru a masová produkce levných spalovacích automobilů. Další pokusy o výrobu hybridních automobilů ustaly až do 70. let 20. století.

V druhé polovině 60. let byl v USA velký problém se znečištěním ovzduší, způsobeným především rozvíjející se automobilovou dopravou. General Motors proto začal v roce 1965 experimentovat s hybridními auty. Prototyp byl vybaven benzínovým dvouválcem, elektromotorem a bateriemi. Vývoj byl však nakonec zastaven.



Obr. 6 Koncepty hybridních vozidel General Motors

Dalším obdobím, kdy byly prováděny pokusy s výrobou hybridních automobilů, byla ropná krize v roce 1973. Byly testovány různé modifikace běžně vyráběných aut. Jednalo se především o paralelní hybridní vozidla. V této době se začínají používat místo běžných

olověných akumulátorů NiCd baterie. Ty byly původně vyráběny pro americké letectvo a jejich výrobci hledali možnosti jejich dalšího využití a automobilový průmysl byl ideální. Ovšem administrativní překážky a nezáměr o hybridní vozidla v USA způsobily, že se s dalším vývojem přestalo.



Obr. 7 Elektromobil Electrovette od General Motors s dojezdem 80 km na olověné baterie a max. rychlostí 48 km/h

Oživení zájmu o hybridní automobily přinesla až devadesátá léta 20. století. Automobilka Audi vyrobila experimentální vozidlo Audi Duo. Šlo o plug-in paralelní hybrid založený na modelu Audi 100 Avant Quattro. Ve městě auto jezdilo na elektromotor pohánějící zadní osu, elektrická energie byla čerpána z NiCd baterií. Přední náprava byla poháněna naftovým pětiválcem o objemu 3,2 l. Problémem byla velká hmotnost. Druhá generace byla vybavena silnějším elektromotorem a diferenciálem.

Opravdovou revoluci ve vývoji hybridních vozidel způsobila až automobilka Toyota. V roce 1992 představila program „Smlouva o pronájmu Země“ ve kterém se zavázala vyrábět auta s co nejnižšími emisemi. V roce 1997 se na trhu objevila dnes již legendární Toyota Prius s hybridním pohonem.



Obr. 8 První generace hybridu Toyota Prius

V současné době je na trhu množství hybridních vozidel: Toyota Prius, Honda Insight, Honda Civic Hybrid, Toyota Camry Hybrid, Toyota Estima hybrid, Ford Escape Hybrid, Nissan Altima Hybrid, Toyota Highlander Hybrid, Lexus RX 400h, Mercury Mariner Hybrid, Chevrolet Malibu Hybrid, Lexus LS 600h L.

Současným trendem je výroba plug-in hybridů neboli hybridů do zásuvky. Baterie těchto hybridních aut mohou být připojeny k elektrickému zdroji a nabity. Jedná se o mezistupeň mezi hybridy a elektromobily. V současné době zatím nelze na evropském trhu žádný plug-in hybrid koupit, ale většina automobilek chystá jejich výrobu.



Obr. 9 Koncept Volvo V70 plug-in hybrid DRIVE

Začínají se objevovat i první elektromobily. Prvním novodobým elektrickým vozidlem byl sportovní Tesla Roadster. Dnes je již v prodeji více modelů. V Čechách začaly provozovat elektromobily především elektrárenské společnosti ČEZ a E.ON a to modely Peugeot iOn a Mercedes-Benz Smart ed. Společnost ČEZ se také zavázala vybudovat do roku 2012 nejméně 150 dobíjecích stanic pro elektromobily a hybridní automobily. Tyto stanice mají být veřejně přístupné a v místech, kde lidé tráví více času.



Obr. 10 Smart ed - dobíjení baterie



Velmi zajímavý je také automobil, kde se pro výrobu elektrické energie využívá vodíkový palivový článek. Vůz Honda FCX Clarity je zatím k dostání pouze v Kalifornii, kde je vybudována síť čerpacích stanic na kapalný vodík. Jediným odpadním produktem tohoto automobilu je voda.

Německá automobilka Porsche představila závodní verzi hybridního sportovního vozu 918 RSR, která nemá pro ukládání energie použité akumulátory, ale místo nich využívá setrvačník s pracovními otáčkami až 36 000 za minutu. O pohon se stará osmiválec s výkonem 563 koní a dva elektromotory s výkonem 204 koní. Setrvačník a elektromotory slouží především při akceleraci. Tento automobil má sloužit k dalšímu vývoji hybridních vozidel.



Obr. 11 Porsche 918 RSR










Další velmi zajímavý prototyp hybridního automobilu se spotřebou pouhých 0,9 l/100 km představil Volkswagen. Tento prototyp Volkswagen XL1 je poháněn motorem TDI 0,8 l a elektromotorem s výkonem 20 kW. Baterie umožňují dojezd až 35 km a maximální rychlost je 160 km/h. Sériově by se tento automobil měl prodávat v roce 2013.

[1] [3] [4] [5] [6] [7]








Obr. 12 Prototyp Volkswagen XL1

Tab. 1. Parametry v současnosti nejprodávanějších hybridních vozidel

		rok výroby	baterie	spotřeba (l/100km)	max. rychlost (km/h)	max. rychlost na elektřinu (km/h)	dojezd pouze na elektřinu (km)
<b>Toyota Prius (2010)</b>		2009	NiMH nebo Li-ion	3,7-3,9	175	40	1,6
<b>Honda Insight (2010)</b>		2009	NiMH	4,4-4,6	175	0	0
<b>Toyota Highlander Hybrid</b>		2008	NiMH	7,1-8,4	250	40	1,6
<b>Toyota Camry Hybrid</b>		2006	NiMH	5,47-6,38	250	40	1,6
<b>Ford Fusion Hybrid</b>		2009	NiMH	5,7-6,5	195	75	3,6
<b>Honda Civic Hybrid</b>		2006	NiMH	4,3-4,6	185	0	0
<b>Mercedes Benz S400 hybrid</b>		2009	Li-ion	7,9-8,1	250	0	0
<b>Lexus GS 450h</b>		2005	NiMH	7,9	250	40	2
<b>BMW Active Hybrid 7</b>		2010	Li-ion	9,4	250	0	0

Tab. 2. Parametry v současnosti nejprodávanějších hybridních vozidel

		rok výroby	baterie	spotřeba (l/100km)	max. rychlost (km/h)	max. rychlost na elektřinu (km/h)	dojezd pouze na elektřinu (km)
<b>Honda CR-Z</b>		2010	NiMH	4,6-5,2	200	0	0
<b>Chevrolet Volt</b>		2010	Li-ion	4,3	160	160	60
<b>Toyota Auris Hybrid</b>		2010	NiMH	3,8	175	40	1,6
<b>Solaris Urbino 12 hybrid</b>		2009	Li-ion	10	120	0	0
<b>SOR NBH 18</b>		2010	NiMH	15	80	0	0



Tab. 3. Parametry v současnosti nejprodávanějších elektromobilů

		rok výroby	baterie	max. rychlost (km/h)	dojezd pouze na elektrinu (km)
<b>Tesla Roadster</b>		2008	Li-ion	200	393
<b>Citroën C-Zero</b>		2009	Li-ion	130	130
<b>Volvo C30 Electric</b>		2010	Li-ion	130	150
<b>Honda FCX Clarity</b>		2008	Palivový článek	160	neomezen
<b>Fiorino Electric Cargo</b>		2009	Li-ion	100	100
<b>Iveco Eco Daily</b>		2010	Li-ion	100	120
<b>Mercedes Benz Smart ed</b>		2010	Li-ion	115	135
<b>Peugeot iOn</b>		2009	Li-ion	130	130

### 1.3 Koncept hybridních vozidel

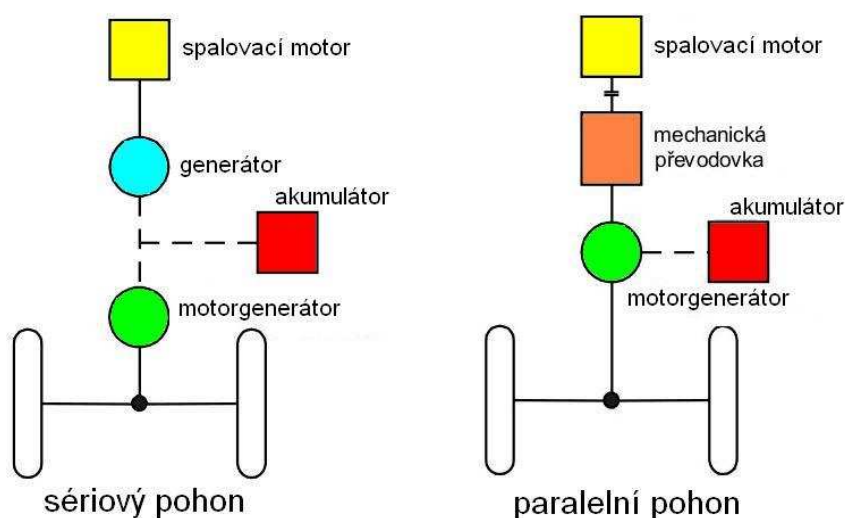
Hybridní pohon využívá především výhod jednotlivých pohonů při různých režimech jízdy. Nejvíce je využíván hybridní pohon kombinující spalovací motor a elektromotor. Elektromotor má nízkou hlučnost, žádné výfukové zplodiny a vysokou účinnost, nevýhodou je vyšší hmotnost bateriového systému. Spalovací motor umožňuje velký dojezd. Vozidlo je také vybaveno generátorem, který v době, kdy je spalovací motor méně zatížen (například při brzdění nebo volnoběhu), nabíjí akumulátor. Elektromotor poté tuto energii uloženou v akumulátoru spotřebovává (například pomáhá spalovacímu motoru při akceleraci, popřípadě sám pohání vozidlo).

#### Principiální rozdělení HEV

paralelní: vychází z klasického uspořádání vozidla. Spalovací motor je přes převodovku připojen na kola. Na stejné hřídeli je navíc uložen motorgenerátor, ten je připojen na akumulátor a podle potřeby se chová jako motor nebo jako generátor a odstraňuje výkonové špičky spalovacího motoru.

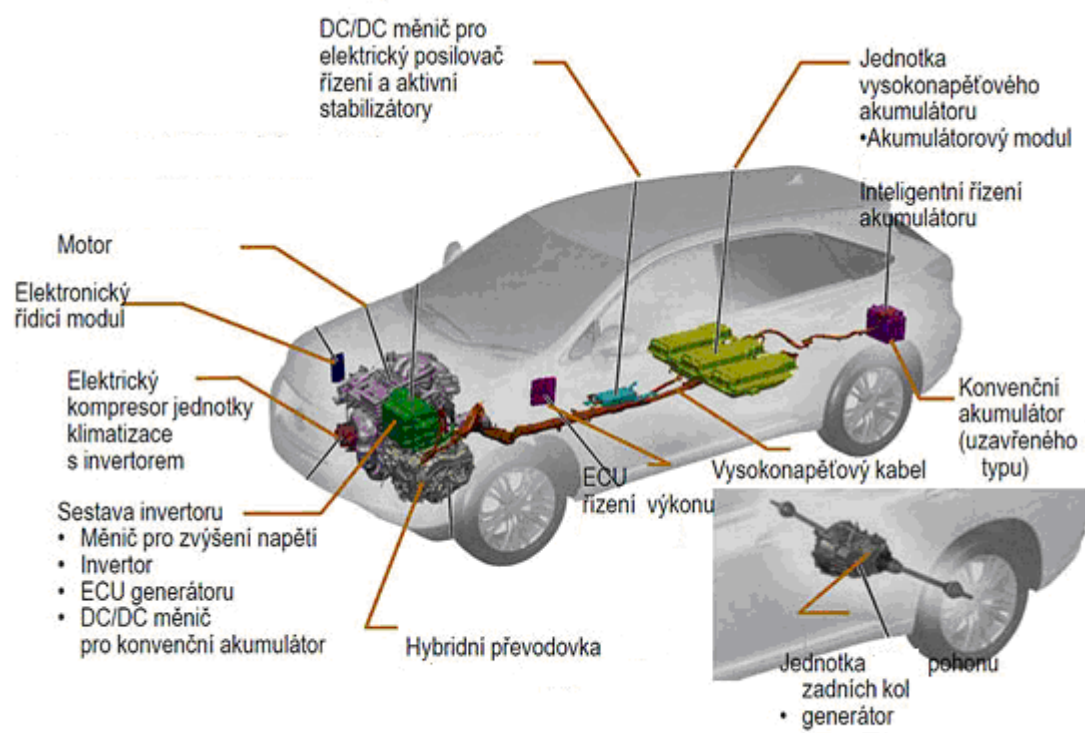
sériový: spalovací motor pohání pouze generátor, který vyrábí elektrickou energii. Kola jsou napojena na hnací motorgenerátor, který spotřebovává energii vyrobenou generátorem, popřípadě energii při brzdění také vyrábí. Přebytky energie jsou ukládány do akumulátoru.

[8]



Obr. 13 Schéma sériového a hybridního pohonu [9]

sériově-paralelní: jedná se o kombinaci obou systémů. Tento systém se objevuje například u automobilu Lexus RX 450h. Přední náprava je poháněna kombinací spalovacího motoru a elektromotoru, jedná se o paralelní pohon. Zadní náprava je poháněna elektromotorem, jedná se o sériový pohon.



Obr. 14 Principiální schéma sériově-paralelního pohonu automobilu Lexus RH450h

### Rozdělení podle využití spalovacího motoru a elektromotoru

mild-hybrid: elektromotor funguje pouze jako pomocný pohon spalovacího motoru, elektromotor sám není schopen pohánět automobil.

full-hybrid: elektromotor je schopen samostatně pohánět automobil, zároveň je možné, aby oba motory elektro i spalovací fungovaly společně.

plug-in hybrid: jedná se o full-hybrid, baterie je možné nabíjet z elektrické sítě.

## 2 Elektrochemické zdroje

### 2.1 Primární články

Jako primární články se označují elektrochemické zdroje, které obsahují omezené množství aktivních materiálů účastnících se chemických reakcí. Po proběhnutí těchto elektrochemických reakcí články ztrácejí svoji funkci. Produkty reakcí nelze vnějším elektrickým proudem převést zpět v aktivní materiály.

Primární články se obvykle dělí na suché články, články na bázi lithia a články tepelné. Bylo vyvinuto značné množství typů suchých článků. Řada z nich se však neosvědčila ať už z ekonomických, provozních či ekologických příčin. Nejvíce používané suché články jsou v současnosti alkalické články s  $\text{MnO}_2$ . Tyto jsou levné, ekologické a mají ve srovnání s ostatními velkou hustotu využitelné energie. Lithiové baterie se vyrábějí jako tzv. knoflíkové baterie, nebo se využívají pro speciální účely v medicíně. Tepelné baterie jsou pyrotechnicky aktivované, jejich elektrolytem je nejčastěji anorganická sůl. Tepelné baterie se využívají pro vojenské a kosmické aplikace. [10]

Tab. 4. Přehled používaných primárních článků [10]

systém	katoda	anoda	elektrolyt	$U_n$ (V)
C - Zn	$\text{MnO}_2$	Zn	$\text{NH}_4\text{Cl}$ , $\text{ZnCl}_2$	1.50
Zn - $\text{MnO}_2$	$\text{MnO}_2$	Zn	KOH, NaOH	1.50
Hg - Zn	HgO	Zn	KOH, NaOH	1.35
Ag - Zn	$\text{Ag}_2\text{O}$	Zn	KOH	1.60
Zn-vzduch	$\text{O}_2$	Zn	KOH, NaOH	1.40
Hg-Cd	HgO	Cd	KOH	0.91
Mg - $\text{MnO}_2$	$\text{MnO}_2$	Mg	$\text{MgCl}_2$ , LiCl	2.00
Li - $\text{MnO}_2$	Li	$\text{MnO}_2$	$\text{LiClO}_4$	3,20
Li - $\text{SO}_2$	C, $\text{SO}_2$	Li	LiBr, $\text{CH}_3\text{CN}$	3,00
Li - $\text{I}_2$	polyvinilpyridin	Li	$\text{I}_2$	2,80



Obr. 15 Primární články

## 2.2 Sekundární články

Sekundární články lze opakovaně dobíjet. Stejně jako primární články mají i sekundární články omezený počet aktivních materiálů. Chemické reakce, které v sekundárním článku probíhají, jsou vratné, lze je vnějším elektrickým proudem převést zpět na aktivní materiály. Reakce, které v člancích probíhají, mají často účinnost blížící se 100 %. Je nutné provádět odstávky na dobíjení. Jedno nabití a vybití se nazývá cyklus. Počet cyklů je jedním z hlavních parametrů nabíjecích článků, stejně tak jako nabíjecí proud, nabíjecí doba a samovybití.

Mezi běžně používané sekundární baterie patří: olověné akumulátory, akumulátory založené na systému Ni - Cd, Ni - Fe nebo Ni - Zn, baterie na bázi NiMH, baterie na bázi Li - ion a Li - pol, baterie na bázi Zn - O<sub>2</sub>, alkalické akumulátory na bázi MnO<sub>2</sub>, baterie na bázi Ag - Zn, baterie na bázi Br - Zn, baterie na bázi Ni - H<sub>2</sub>, baterie na bázi Na - S, baterie na bázi Na - metalchlorid. [10]

Tab. 5. Přehled nejčastěji používaných sekundárních článků [10]

system	Životnost – do 80 % kapacity (cyklů)	Napětí na článek (V)
Ni - Cd	1,500	1.25
Ni - MH	300-500	1.25
Pb	200-300	2
Li - ion	500-1,000	3.6
Li - pol	300-500	3.6
MnO <sub>2</sub>	50 (do 50 %)	1.5



Obr. 16 Sekundární články

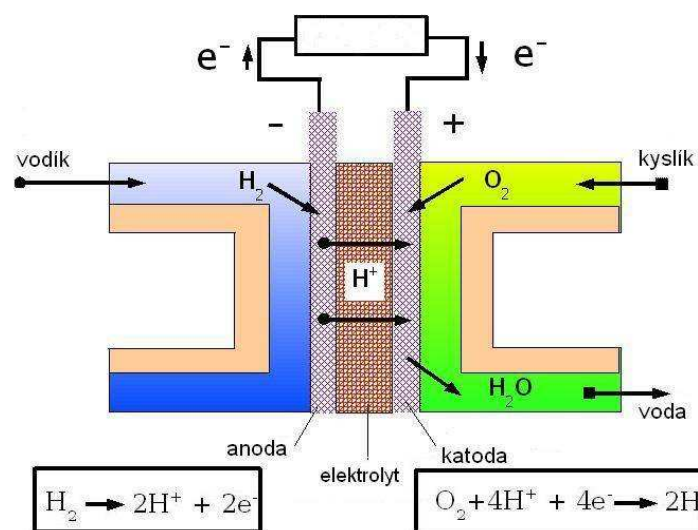
## 2.3 Palivové články

Palivový článek je elektrochemický zdroj, probíhá v něm tzv. studené spalování paliva za vzniku elektrického proudu. Princip spočívá v kontinuálním dodávání paliva ke katodě a okysličovadla k anodě. Mezi anodou a katodou je elektrolyt. Na rozdíl od primárních a sekundárních článků, kde se reakcí účastní elektrody, v palivovém článku slouží elektrody jako katalyzátory a neopotřebovávají se. V článku se spotřebovává palivo a okysličovadlo. Jako palivo se využívá vodík, methan, methanol nebo kyselina mravenčí. Jako okysličovadlo se využívá především kyslík nebo peroxid vodíku. Elektrody jsou zhotoveny z kovu nebo uhlíkových trubiček a potaženy nejčastěji platinou nebo paladiem. Jako elektrolyt mohou sloužit kyseliny (kyselina trihydrogen fosforečná) nebo zásady (hydroxid draselný).

Palivové články mají využití především v kosmickém programu. Palivovými články byly vybaveny lodě Apollo a jsou jimi vybaveny i současné raketoplány. Využití mají ale i v hybridních automobilech, jako alternativní zdroj k notebookům nebo jako statické zdroje pro výrobu elektřiny a tepla. Mezi jejich největší výhodu patří vysoká účinnost. Nevýžadují složitou údržbu, nezatěžují životní prostředí. Mezi největší nevýhody patří vysoké investiční náklady, vysoká cena vstupního paliva a nízké stejnosměrné napětí 0,7 V na článek. [12]

Tab. 6. Přehled palivových článků [10]

označení	typ	elektrolyt	účinnost (%)
AFC	alkalické	roztok hydroxidu	60
PEMFC	polymerické	polymerická membrána	40
PAFC	s kyselinou fosforečnou	kyselina fosforečná	40
MCFC	karbonátové	roztavené uhličitany	55
SOFC	s tuhým elektrolytem	pevné oxidy	55



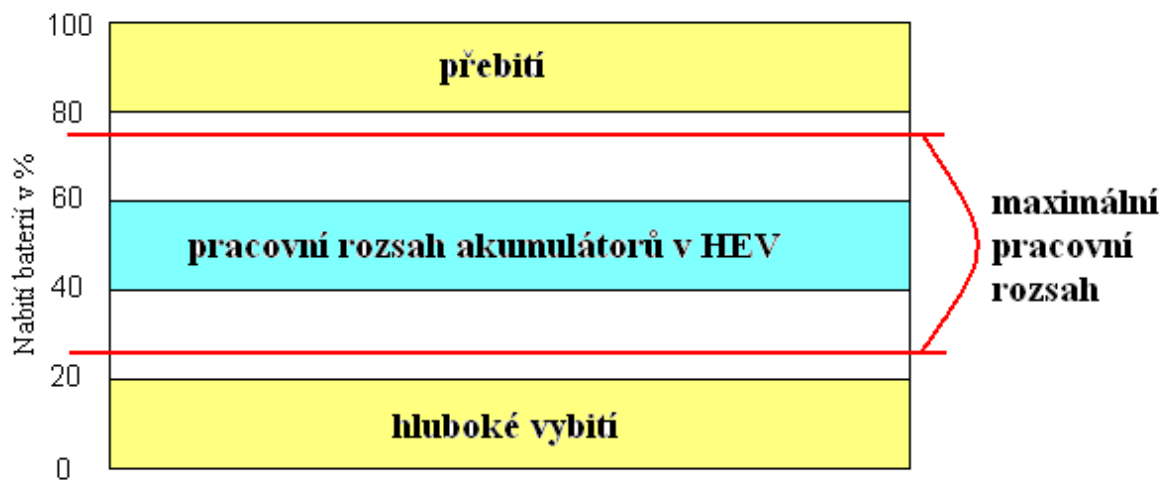
Obr. 17 Schéma vodíkového palivového článku [12]

### 3 Baterie využívané v HEV

Baterie v HEV jsou provozovány v režimu částečného nabití (PSoC), tento režim se vyznačuje nabitím kolem 50 % maximální kapacity baterie. Je to především proto, aby baterie byly schopny efektivně přijímat náboj například při rekuperačním brzdění, nebo aby mohly náboj odevzdávat například při rozjezdech. Pokud bychom se při vybíjení nebo nabíjení dostali nad 80 % nebo pod 20 % maximální kapacity baterie, tak by docházelo k poškození akumulátoru. V praxi musí být řídicí elektronika hybridního vozidla schopna udržovat nabití akumulátoru v rozmezí 25 – 75 % maximální kapacity. [9]



Obr. 18 NiMH baterie automobilu Luxus RH 450h



Obr. 19 Pracovní rozsahy akumulátorů v HEV [9]

### 3.1 VRLA olověné akumulátory

- + nízká cena
- + rozsáhlá výrobní infrastruktura
- + možnost 100 % recyklace
- + mohou poskytovat velké výkony
- + relativně velké napětí na články (1,8-2,2 V)
- vysoká hmotnost
- nízký měrný výkon (150-200 W/kg)
- nízká měrná energie (30-40 Wh/kg)

VRLA akumulátor je vhodný především díky svým vysokým výkonovým vlastnostem, v současnosti jde o nejméně problematický zdroj do HEV z pohledu ceny, možnosti oprav a spolehlivosti. Jeho největší nevýhodou je značná hmotnost. [9] [13]

### 3.2 NiCd

- napětí na článek 1,2 V
- paměťový efekt
- toxicita kadmia
- měrná energie (40-50 Wh/kg)
- + nejlepší výkon při nízkých teplotách ze všech elektrochemických článků

V současné době se již nepovažují za vhodné pro využití v HEV aplikacích, přestože dříve bylo realizováno několik baterií do elektrobusů. [13]



### **3.3 NiMH**

- napětí na článek 1,2 V
- trpí samovybíjením
- recyklace není 100 %
- vysoká cena
- + vysoký měrný výkon (500-1000 W/kg)
- + vysoká měrná energie (80-90 Wh/kg)

V současnosti se jedná o nejpoužívanější elektrochemický článek v HEV vozidlech, tento typ baterií využívá například Toyota Prius (kapacita 6,2 Ah). [13]

### **3.4 Ni-Zn**

- + vysoká měrná energie (60-80 Wh/kg)
- + měrný výkon (200-300 W/kg)
- problémy se zinkovou elektrodou (výskyt dendritů a celková degradace)

Jedná se o alkalický systém podobný NiCd a NiMH, záporná elektroda je niklová, kladná je zinková. Tím jsou odstraněny environmentální a cenové nedostatky, ale způsobuje to jisté technické obtíže. [13]

### **3.5 Li-ion**

- + vysoká měrná energie (150-180 Wh/kg)
- + vysoký měrný výkon (7000 W/kg)
- provozní teplota je maximálně do 45 °C
- trpí samovybíjením
- trpí nevratnou ztrátou kapacity
- složité nabíjení, při přebití hrozí výbuch
- nutný tepelný management baterií
- vysoká cena

V současné době stále probíhá vývoj a výzkum těchto baterií. Díky vysoké uchovávané energii jsou výborným adeptem pro HEV, ovšem jejich nevýhody a vysoká cena brání jejich širšímu rozšíření. [13]

### **3.6 Li-pol**

- + vysoká měrná energie (130-200 Wh/kg)
- + vysoký měrný výkon (1000-2000 W/kg)

- + vysoké jmenovité napětí 3,7 V
- při teplotách vyšších jak 50 °C přestávají pracovat
- při cyklování dochází k degradaci
- složité nabíjení

Akumulátory Li-pol slibují nízké výrobní náklady, což je dělá potenciálně zajímavými pro HEV. V současnosti se ale vyskytují technická omezení, která brání širšímu rozšíření.[13]

## 4 Olověné akumulátory

První prakticky použitelný olověný akumulátor sestavil v druhé polovině 19. století Gaston Planté. Od té doby se zvládly všechny technologické postupy výroby. Olověný akumulátor má proti ostatním sekundárním zdrojům celou řadu výhod. Patří mezi ně nízká cena, dostupnost olova, spolehlivost, vysoké jmenovité napětí, vysoký výkon, vysoká elektrochemická účinnost, velká životnost a možnost recyklace všech použitých materiálů. V současné době olověné akumulátory představují ve světovém měřítku asi 60 % všech prodaných baterií a tím se stávají nejpoužívanějšími sekundárními zdroji elektrické energie. [10]

### 4.1 Rozdělení olověných akumulátorů podle použití

#### 4.1.1 Startovací baterie

Startovací baterie jsou určeny pro startování spalovacích motorů a k napájení jejich příslušenství. Hlavním požadavkem na startovací baterii je velká kapacita pro malé vybíjecí proudy a schopnost poskytovat krátkodobě (během startování) velké proudy. Po spotřebování části energie se baterie dobíjí alternátorem. Akumulátor je vhodné udržovat v nabitém stavu, plně nabitý akumulátor nezamrzne ani při -40 °C, zatímco vybitý zamrzne těsně pod bodem mrazu a vzniklý led poškozuje elektrody. Pokud nedojde k fyzickému poškození, tak životnost baterie je při správném používání 4 – 6 let. 12 V olověné baterie pro osobní automobily se vyrábějí s kapacitou mezi 30 a 100 Ah.[14]

#### 4.1.2 Trakční baterie

Trakční baterie se využívají pro pohon elektrických vozidel. Konstrukce je zaměřena na maximální životnost v provozu. Rozlišujeme akumulátory pro malou a velkou trakci. Akumulátory pro malou trakci mají kapacitu 12 – 180 Ah a napětí 6 – 12 V. Využívají se především v golfových a invalidních vozících, elektrických skútrech, elektromobilech

a elektrických člunech. Pro velkou trakci se vyrábějí články o kapacitách do 1500 Ah s napětím 2 V. Využívají se například u lokomotiv. [14]

#### 4.1.3 Staniční baterie

Staniční baterie slouží jako zdroj nouzového napájení při přerušení dodávky elektřiny z rozvodné sítě. Je nutné, aby byly spolehlivé a měly dlouhou životnost v provozu trvalého dobíjení. Vyrábějí se v širokém rozsahu kapacit od relativně malých článků pro UPS aplikace, až po články určené pro záložní napájení celých objektů s kapacitou dosahující až 20 000 Ah. Životnost je podle konstrukce i více jak 15 let. [14]



Obr. 20 Startovací baterie, trakční baterie a staniční baterie

## 4.2 Rozdělení olověných akumulátorů podle technologie

### 4.2.1 Konvenční akumulátory

Konvenční akumulátory se zaplavenými elektrodami jsou všechny konstrukce akumulátorů, které mají elektrody ponořené do elektrolytu. Hladina elektrolytu nesmí klesnout na úroveň horních okrajů elektrod, aby nedošlo k poškození článků. Dodávají se s elektrolytem nebo v suchém stavu bez elektrolytu. Akumulátory dodávané s elektrolytem se mohou okamžitě používat. Nevýhodou je nemožnost dlouhodobého skladování, kdy se samovybíjením a následnou nevratnou sulfatací mohou znehodnotit. Akumulátory dodávané bez elektrolytu lze dlouhodobě skladovat (v suchých prostorech se stálou teplotou), ale před použitím se musí naplnit elektrolytem a nabít.

Otevřený článek není opatřen víkem a plyny vznikající při reakcích mohou volně unikat. Nevýhodu představují úniky aerosolu do ovzduší. [10]

### 4.2.2 Spirálové baterie

Spirálové elektrody mají elektrody spirálovitě stočené. Separátor je udržován pod vysokou kompresí, to umožňuje dosažení velkého výkonu a dlouhé životnosti. Plocha elektrod je mnohem větší než u baterie s plochými deskami. [10]

### 4.2.3 VRLA článek

VRLA akumulátor (z anglického Valve Regulated Lead Acid batteries) je bezúdržbový, článek s regulačním ventilem, česky nazývaný rekombinační nebo hermetizovaný. Má nádobu vybavenou ventilem. Dosáhne-li plyn předem definovaného tlaku, umožní ventil jeho upuštění. Ventil je nesnímatelný, tudíž do článku není nutné doplňovat elektrolyt. VRLA akumulátory neobsahují elektrolyt v kapalném skupenství, proto mohou pracovat v libovolné poloze. Pro výrobu elektrod se používá olovo legované vápníkem, především z technologického důvodu odlévání mřížek a pro zabránění vzniku pasivační vrstvy kolektor/aktivní hmota. V článku probíhá účinná rekombinace vodíku a kyslíku zpět na vodu. Akumulátory vybavené ventilem se vyrábějí jako gelové nebo AGM.[11]



Obr. 21 Bezúdržbové VRLA baterie

### 4.2.4 Gelové baterie

Gelové baterie obsahují činidlo, které vytváří z elektrolytu gel. Gelatizační činidlo je oxid křemičitý  $\text{SiO}_2$  s velkým povrchem. Pracují na stejném principu jako konvenční akumulátory. [10]

### 4.2.5 AGM baterie

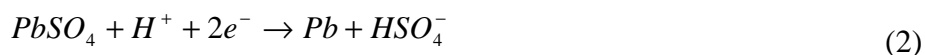
AGM články (z anglického Absorbed Glass Mat) jsou baterie s elektrolytem nasáklým ve skelné tkanině, která je mezi elektrodami. [10]

### 4.3 Princip činnosti

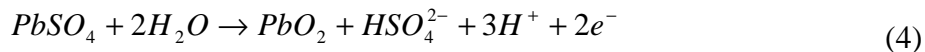
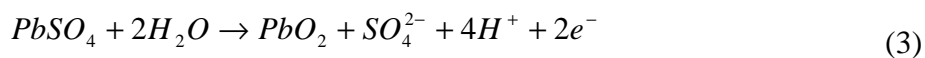
Ponoří-li se dvě olovené destičky do zředěné kyseliny sírové, začnou probíhat následující děje: v roztoku  $H_2O$  jsou disociovány molekuly kyseliny sírové  $H_2SO_4$  na anionty  $SO_4^{2-}$ ,  $HSO_4^-$  a kationty  $H^+$ . Z olovených destiček se uvolňují kationty olova  $Pb^{2+}$  a destičky samotné tak získávají stejný záporný náboj. V blízkosti destiček se kationty olova a anionty  $SO_4^{2-}$  slučují na síran olovnatý  $PbSO_4$  a na obou destičkách se vytvoří jeho vrstva. Výsledné elektrické napětí článku je nulové, získali jsme nenabitý článek.

Po připojení stejnosměrného napětí k oběma oloveným destičkám začnou v článku probíhat následující reakce.

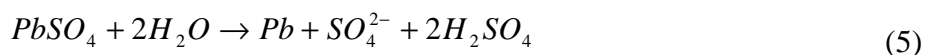
Na záporné elektrodě probíhají reakce:



Na kladné elektrodě probíhají reakce:



Celková nabíjecí reakce akumulátoru je:



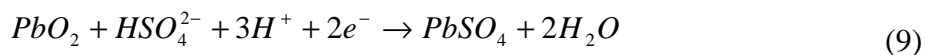
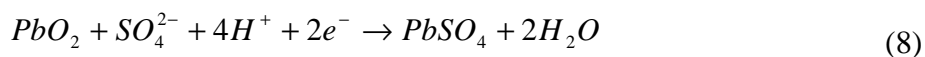
Při nabíjení se v roztoku vytvářejí další molekuly kyseliny sírové a elektrolyt houstne. Po ukončení nabíjení vznikne článek, jehož záporná elektroda je potažena vrstvou houbovitého šedého olova a kladná elektroda je potažena vrstvou červenohnědého oxidu olovičitého  $PbO_2$ . Napětí takového článku je přibližně 2 V.

Vybíjecí reakce jsou přesně opačné než nabíjecí. Při vybíjení se snižuje hustota elektrolytu a na obou elektrodách vzniká síran olovičitý  $PbSO_4$ .

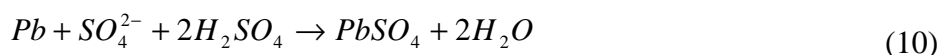
Na záporné elektrodě probíhají reakce:



Na kladné elektrodě probíhají reakce:



Celková vybíjecí reakce akumulátoru je:



## 4.4 Konstrukce

### 4.4.1 Elektrody

Elektrody jsou tvořeny nosnou mřížkou a na mřížce napastovanou aktivní hmotou. Mřížka musí být dostatečně mechanicky odolná. Mřížky bývají vyrobeny ze slitiny olova, především Pb – Ca nebo Pb – Sn s příměsí aditiv Sn, Cd, Se.

**Záporné elektrody** se vytvářejí především jako mřížkové odléváním, válcováním nebo tažením z pásu. Mřížky jsou různých tvarů: vodorovné, svislé, šikmé, paprskové.

**Kladné elektrody** jsou více namáhány chemickými reakcemi, mají kratší životnost než elektrody záporné a proto limitují životnost akumulátoru. Vyrábějí se různé konstrukce kladných elektrod:

**Velkopovrchové elektrody** se odlévají z čistého olova do tvaru desek, mají tloušťku 7 – 12 mm. Na povrchu se elektrochemicky vytvoří vrstva oxidu olovičitého.

**Mřížkové elektrody** se zhotovují odléváním z olova, které je legováno antimonem. Mřížkové elektrody mají řadu výhod: snadnou výrobu, malou hmotnost, objem a nízkou cenu. Nevýhodou je nízká životnost. Aktivní materiál je na mřížku přichycen ve formě pasty. Do pasty se také přidávají příměsi pro zvýšení životnosti baterií.

**Trubkové elektrody** mají dlouhou životnost. Jsou sestaveny z olověného hřebene, jehož trny jsou zasunuty v trubicích z textilních vláken odolných kyselině sírové.

**Tyčové elektrody** jsou podobné mřížkovým elektrodám, svislá žebra jsou zesílena do tvaru tyček.

Dalším typem elektrod jsou **bipolární elektrody**. Tyto elektrody jsou zvláštní tím, že z jedné strany mají kladnou aktivní hmotu a z druhé strany zápornou aktivní hmotu. Elektrolyt každého článku musí být od sousedního dokonale oddělen. Toto oddělení je ovšem technologicky náročné, proto se bipolární elektrody příliš nevyužívají.

**Pasty pro aktivní hmoty** elektrod se vytvářejí míšením olověného prachu s kyselinou sírovou a dalšími přísadami. Přesné složení a výrobní postup past je výrobním tajemstvím jednotlivých výrobců.

#### 4.4.2 Separátory

Separátory se umísťují do mezielektrodoových prostor. Mechanicky oddělují elektrody, zabráňují tak náhodnému dotyku elektrod, tvorbě vodivých můstků. Podpírají aktivní hmotu a zabráňují jejímu vypadávání. Nebrání však volnému přístupu elektrolytu k elektrodám.

**Papírové separátory** se vyrábějí z vláken celulózy impregnované vhodnou pryskyřicí pro zvýšení životnosti. Výhodou je nízká cena, nevýhodou kratší životnost.

**Mikroporézní separátory** se zhotovují z PVC, pryže nebo polyethylenu. Mají malé póry, které neumožňují průchod částic kovů.

**Separátory ze skelných vláken** se využívají společně s mikroporézními pro zvýšení doby životnosti separátoru.

#### 4.4.3 Elektrolyt

Elektrolytem je vodný roztok kyseliny sírové. Změnou koncentrace a hustoty elektrolytu lze výrazně ovlivnit životnost akumulátoru. Někdy se využívá také elektrolyt ve formě gelu nebo nasáklý v separátoru.

#### 4.4.4 Akumulátorové nádoby a víka

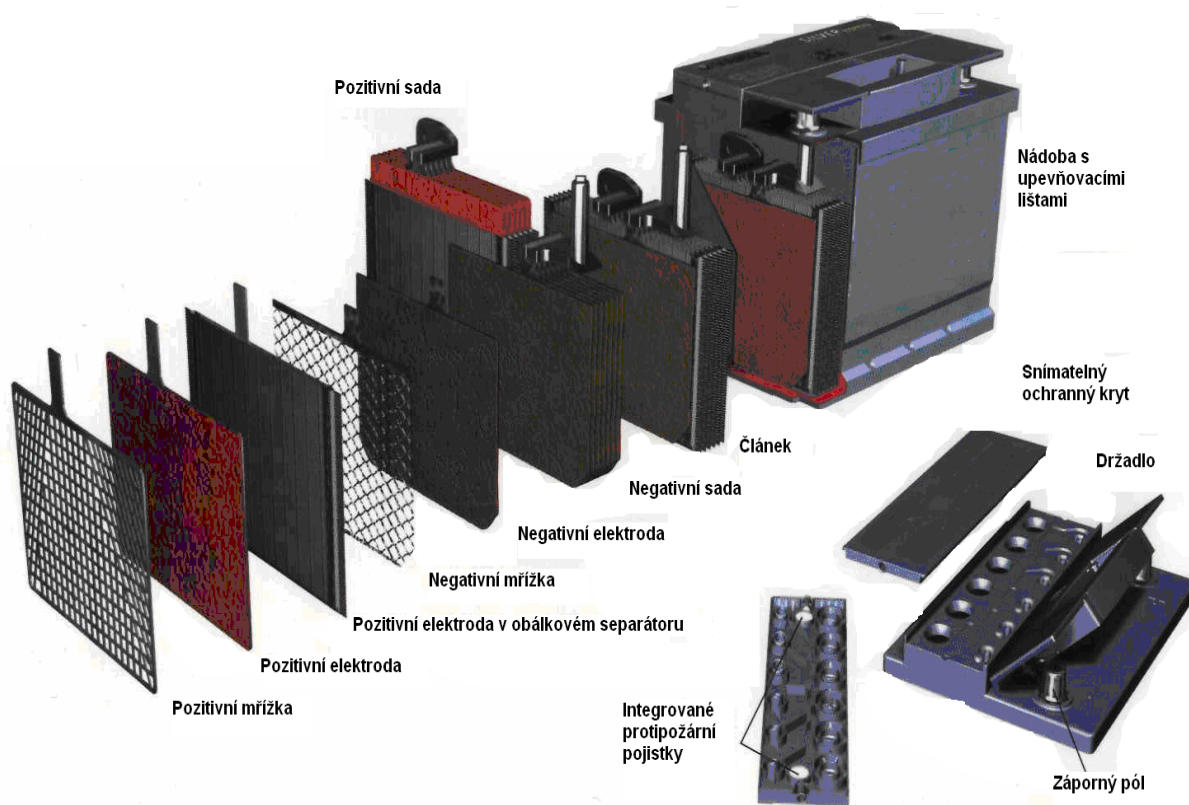
Pro menší akumulátory se vyrábějí nádoby s několika články, konstruované jako monoblok, akumulátory větších kapacit se vyrábějí jako jednočlánekové. Starší typy článků mají v nejnižší části nádoby prostor, aby kal vznikající při reakcích nezkratoval elektrody a shromažďoval se v tomto prostoru. Nové konstrukce využívající obálkový tvar separátorů

nejdou vybaveny kalovým prostorem. Nad kalovým prostorem jsou umístěny elektrody a nad nimi je vyznačena minimální a maximální hladina elektrolytu. V nejvyšší části nádoby je prostor pro plyny vznikající elektrolyzou vody v elektrolytu.

Nádoba musí snést namáhání způsobené vnitřním tlakem vznikajících plynů. Musí být také dostatečně odolná proti působení vnějších vlivů, které mohou vzniknout během používání. Musí oddělit vnitřní prostor článku od vnějšího prostředí a tím zamezit znečištění elektrolytu a zároveň zamezit únik aerosolu elektrolytu.

Nejčastěji používaným materiálem je polypropylen, PVC a různé pryskyřice. Dříve v hojné míře využívaná pryž se nahrazuje průsvitnými nebo průhlednými materiály, které umožňují vizuální kontrolu baterie.

Víka se utěšňují zalitím asfaltovou hmotou nebo přilepením. Elektrické vývody se zatavují nebo utěšňují speciálními těsněními. Zároveň jsou víka opatřena mechanizmy, které umožňují únik vznikajících plynů. Jedná se o různé konstrukce zátek nebo přetlakových ventilů.



Obr. 22 Schéma startovací autobaterie

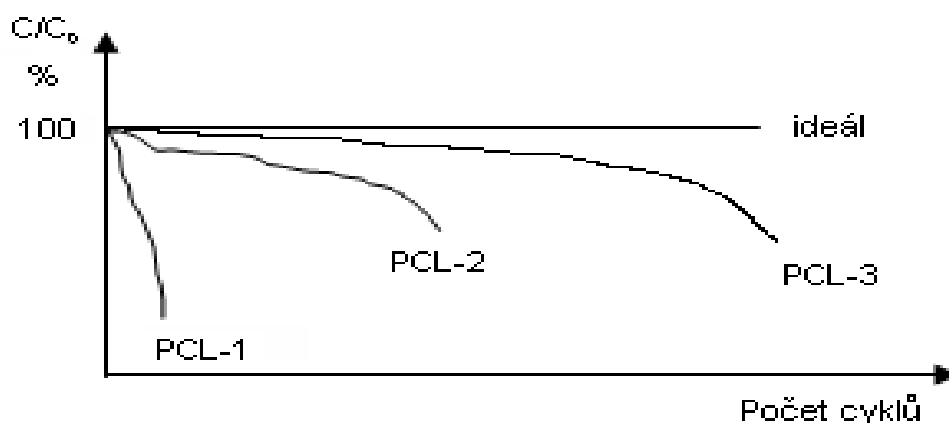


## 5 PCL efekty

Akumulátory VRLA, které jsou používány v hybridních automobilech, pracují v režimu PSoC, kdy jsou nabitý v rozmezí 50 – 60 % maximální kapacity. Tento stav umožňuje efektivní přijímání náboje. Jakmile se stav nabití přiblíží 80 %, tak se schopnost přijímat náboj snižuje.

V režimu PSoC trpí olovené akumulátory sulfátováním záporných elektrod. Sulfatace spočívá v rekrystalizaci jemně zrnitého síranu olovnatého na větší krystaly síranu olovnatého. Sulfatace je nevratný proces. [15]

Ve VRLA bateriích probíhají degradační mechanismy, které způsobují předčasnou ztrátu kapacity baterie. [16]



Obr. 23 Grafické zobrazení jednotlivých PCL efektů [17]

PCL-1 efekt je způsobován vytvořením pasivační vrstvy na rozhraní aktivní hmoty a povrchu žebra kladné elektrody. Životnost článku se pohybovala v jednotkách cyklů. Řešením tohoto problému je použití slitin Pb-Sn-Ca na žebra kladné elektrody.

PCL-2 efekt je způsoben degradací kladné aktivní hmoty. Dochází k izolaci vzájemně spojených částí  $\text{PbO}_2$ , které následně nevratně sulfatují. V důsledku tohoto efektu poklesne životnost VRLA článku na 100 - 200 cyklů. Tento problém je možné odstranit vyšší kompresí desek a použitím separátorů s nižší pružností, prospěšný účinek mají také soli cínu.

PCL-3 efekt je v současné době považován za hlavní důvod selhání VRLA akumulátorů v HEV. Dochází k přeměně jemně zrnitého síranu olovnatého na větší krystaly síranu olovnatého, které se už při nabíjení nerozpustí. Tento proces probíhá od spodních částí

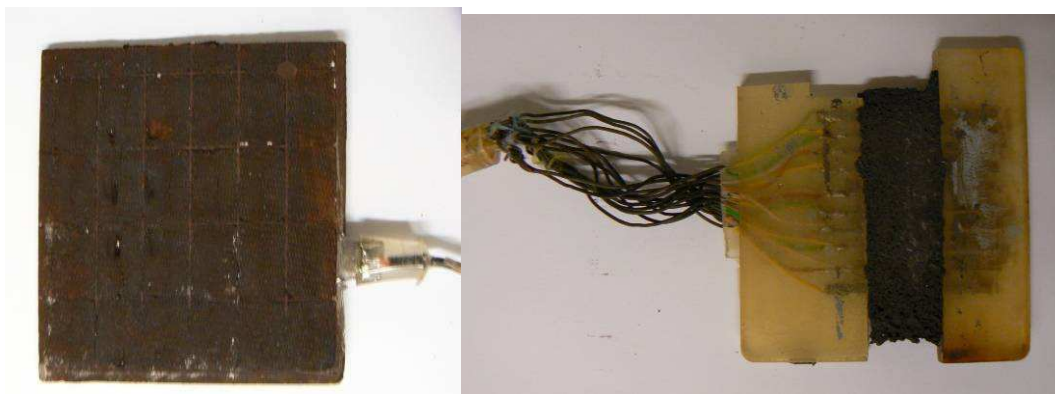
elektrod a je nevratný. Jako nejpravděpodobnější důvod vzniku PCL-3 efektu se uvádí, příliš vysoká úroveň kyslíkového cyklu, tzn. kyslík vznikající při nabíjení na kladné elektrodě přechází na zápornou elektrodu. Zde se redukuje, vzniká teplo a snižuje se potenciál záporné elektrody. Nedochází tedy k úplnému nabití. Kyslíkový cyklus není tak významný a celý nabíjecí proud je převeden na teplo.

Problematika PCL je velmi složitá. Snahou je vývoj bezúdržbových akumulátorů, které by mohly konkurovat ostatním elektrochemickým zdrojům. Na tomto výzkumu se podílí několik pracovišť po celém světě, mezi nimi i pracoviště elektrochemických zdrojů ústavu elektrotechnologie FEKT VUT v Brně. [17]

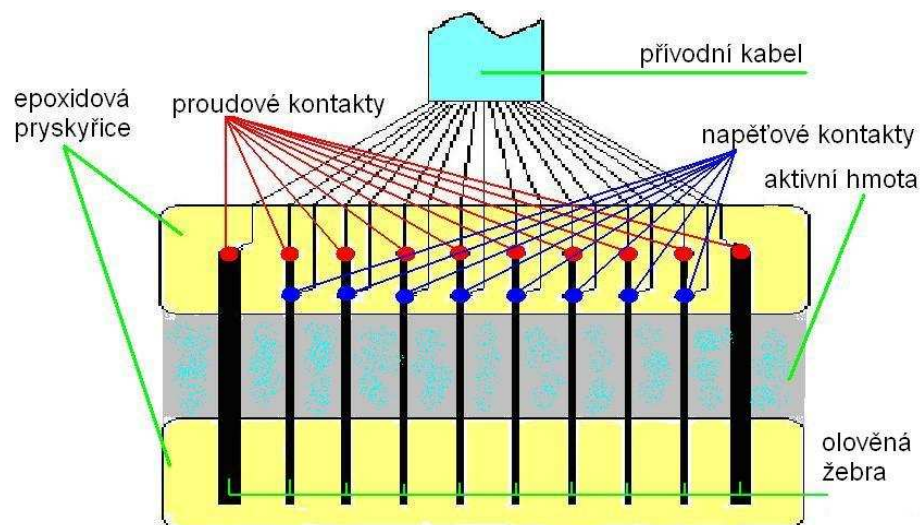
## 6 Popis experimentálních článků

Pro měření se používá elektroda s nespojitým systémem rovnoběžných žebër. Kolektor je tvořen deseti vzájemně paralelními žebry, získanými z průmyslově vyráběných kolektorů firmy AKUMA Mladá Boleslav, a.s. Dvě krajní jsou silnější nosná a zároveň slouží jako proudový kontakt. Ostatních osm žebër má jak proudové tak i napěťové kontakty a slouží k měření kontaktního odporu a odporu aktivní hmoty. Všechna žebra jsou vyrobena z mřížky pro startovací akumulátor, tato mřížka je tvořena slitinou Pb s obsahem 0,2 % Ca a 0,5 % Sn. Žebra jsou fixována ve svých polohách dvěma pruhy epoxidové pryskyřice. V prostřední části žebër je nanášena aktivní hmota, ve formě pasty průmyslově vyráběné firmou Johnson Controls Autobaterie spol. s.r.o. s různým obsahem příměsí.

Měřicí systém se skládá ze tří elektrod. Jedné záporné měřicí, která je umístěna mezi dvěma kladnými protielektrodami. Kladné elektrody jsou vyrobeny z průmyslově vyráběných pozitivních elektrod firmy Johnson Controls Autobaterie spol. s.r.o.. Mezi elektrodami je separátor ze skelných vláken BG260EB170 (tloušťka 1,7 mm). Jako elektrolyt je použita  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,28 g/cm<sup>3</sup>. Počáteční kapacita článků je asi 3 Ah.

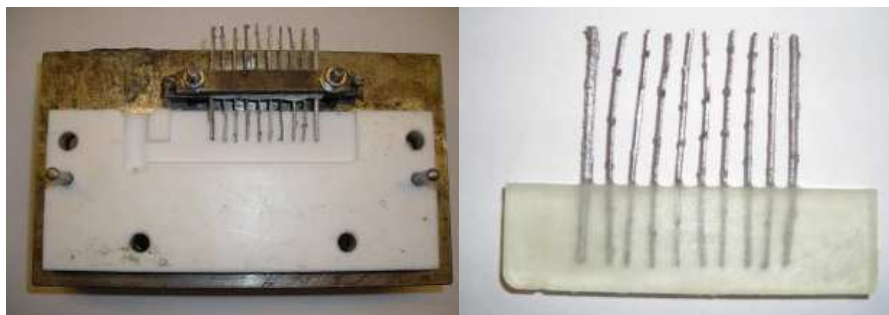


Obr. 24 Fotografie kladné a záporné elektrody



Obr. 25 Záporná měřící elektroda se systémem nespojitých rovnoběžných žeber

Každá experimentální elektroda se vyrábí ve dvou krocích. Nejprve se vytvoří jedna polovina tak, že se z průmyslově vyráběné olověné mřížky nastříhají žebra, která se následně naskládají do formy. Forma se uzavře pomocí šroubů, otvorem se vlije epoxidová pryskyřice. Po vytvrzení pryskyřice se forma rozebere a vyjme se polotovar elektrody. (viz Obr. 26 )



Obr. 26 První krok výroby elektrody

V druhém kroku se na každé žebro napájí přívodní vodiče, rozpracovaná elektroda se poté umístí do druhé formy, která se uzavře pomocí šroubů a otvorem se vlije epoxidová pryskyřice. Po vytvrzení se forma rozebere a vyjme se hotová elektroda. (viz Obr. 27 ) Hotovou elektrodu je ještě nutné napastovat.

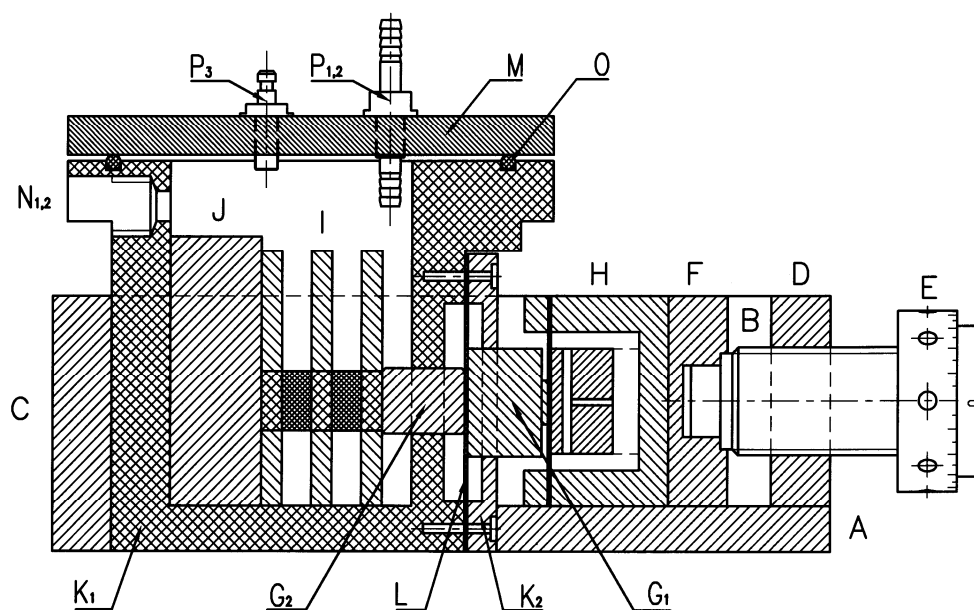


Obr. 27 Druhý krok výroby elektrody

Pro to, aby bylo možné vytvořit podmínky, které panují ve VRLA akumulátoru je elektrodový systém uzavřen v hermetické komoře. Elektrolyt je nasáknut pouze v separátorech.



Obr. 28 Fotografie sestavených olověných VRLA článků



Obr. 29 Zařízení na vyvozování přtlaku na aktivní část elektrod s hermeticky oddělenou pracovní komorou

- |  |  |
|--|--|
| <b>A</b> Základní deska                          | <b>J</b> Distanční vložka                                      |
| <b>B</b> Boční vzpěra                            | <b>K<sub>1</sub></b> PPE članková nádoba                       |
| <b>C</b> Pevná zadní stěna                       | <b>K<sub>2</sub></b> Separační deska                           |
| <b>D</b> Pevná čelní stěna se závitem            | <b>L</b> Pryžová membrána                                      |
| <b>E</b> Tlačný šroub                            | <b>M</b> PMMA víko   |
| <b>F</b> Pohyblivá deska                         | <b>N<sub>1,2</sub></b> Průchodky vodičů                        |
| <b>G<sub>1,2</sub></b> Elementy přenášející tlak | <b>O</b> Pryžový O-kroužek                                     |
| <b>H</b> Tlakové čidlo                           | <b>P<sub>1,2</sub></b> Průchodky pro elektrolyt                |
| <b>I</b> Elektrodový systém                      | <b>P<sub>3</sub></b> Průchodka pro připojení čidla tlaku plynů |



Obr. 30 Fotografie systému na vyvozování přtlaku s hermetickou komorou.

K přesnému zjištění velikosti přtláčné síly slouží tlakový senzor (H). Ten obsahuje 4 tenzometrická čidla zapojená do Wheatstoneova můstku. Elastická deformace čidel způsobená přtlakem vyvozovaným na membránu senzoru způsobí změnu odporů tenzometrických čidel. Změny odporů jsou převedeny na změny napětí a zaznamenávány na digitálním měřicím přístroji.

Sestavené články jsou umístěny do hermeticky uzavíratelných nádob a je nalit elektrolyt. Na člancích se provede formace. Poté, stále ještě v zaplaveném stavu jsou články podrobeny čtyřem náběhovým cyklům a po nich je odebrán přebytečný elektrolyt. Elektrolyt je nasáknut pouze v separátorech. Před každým experimentem PSoC cyklování jsou články vybíjeny na 50 % kapacity z předchozího náběhového cyklu. Poté jsou články cyklovány až do okamžiku, kdy napětí na konci vybíjení poklesne pod 1,6 V. Pak jsou články podrobeny opět náběhovému cyklování.

**Formování článků:** Před formací jsou ponechány hodinu v bezproudém stavu. Formační cyklus: 4 hodiny nabíjení proudem 0,2 A a 2 hodiny stání v bezproudovém stavu, celkem 72 hodin nabíjení a 36 hodin stání v bezproudovém stavu.

**Režim náběhového cyklování:** vybíjení proudem 0,7 A do konečného napětí 1,6 V, nabíjení konstantním proudem 0,7 A s napěťovým omezením 2,45 V po dobu 8 hodin, tj. 2 cykly denně.

**Cyklovací režim:** Power Assist, podle metodiky ALABC, upravený pro použití v naší laboratoři: nabíjení 25 s proudem 2 A – stání 3 s – vybíjení 25 s proudem 2 A – stání 3 s.

## 7 Metodika měření pracovního režimu akumulátorů v HEV

Na našem pracovišti se snažíme napodobit podmínky provozu olověných akumulátorů v hybridních elektrických vozidlech.

Byl navrhnut postup pro testování akumulátorů EUCAR pro vozidla se systémem 42 V. Cyklování v režimu PSoC podle profilu Power Assist je popsán následovně:

DOBA STARTU - Vybíjení rychlostí 5 C po 18 sekund.

DOBA KLIDU - Klid po dobu 19 sekund.

REGENERATIVNÍ BRZDĚNÍ - Nabíjení rychlostí 4,5 C po 4 sekundy.

- Nabíjení rychlostí 2,5 C po 8 sekund.

- Nabíjení rychlostí 1 C po 54 sekund.

FÁZE ZASTAVENÍ - Klid po dobu 18 sekund.

V našem experimentu využíváme cyklovací režim Power Assist podle metodiky ALABC (Advanced Lead Acid Battery Consortium), který je upraven pro použití v naší laboratoři.

DOBA STARTU – vybíjení 2 A 25 sekund

DOBA KLIDU – klid po dobu 3 sekund

REKUPERAČNÍ BRZDĚNÍ – nabíjení 2 A 25 sekund

FÁZE ZASTAVENÍ – klid po dobu 3 sekund

[18]

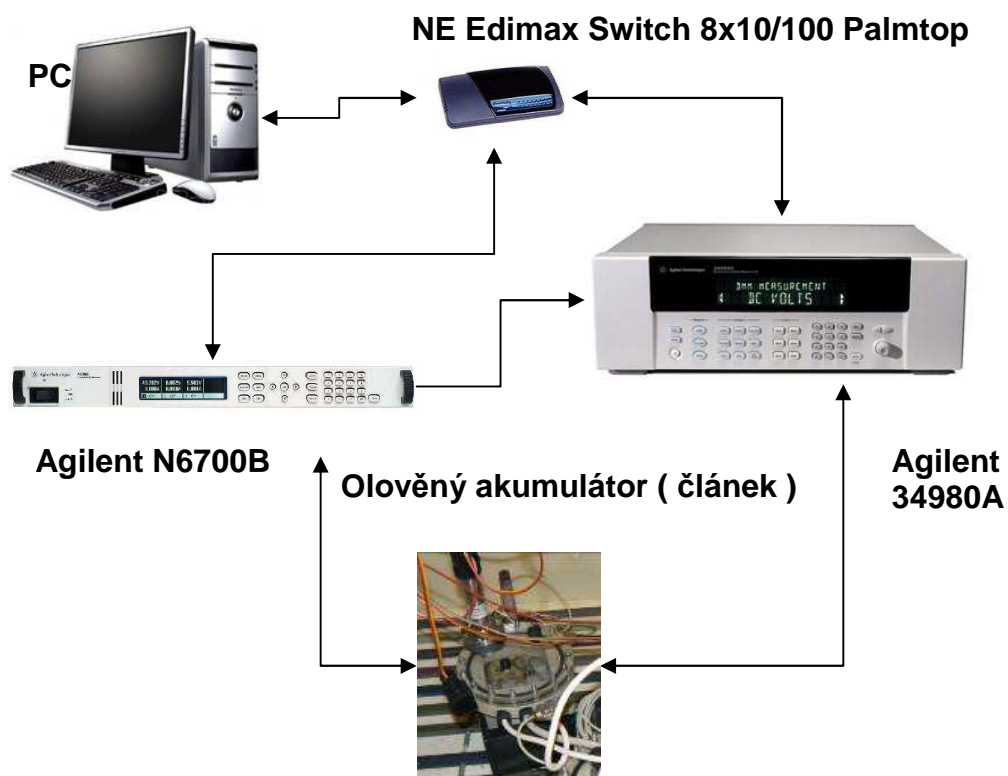
### 7.1 *Automatizované měřící pracoviště pro pracovní režim olověných akumulátorů v hybridních elektrických vozidlech*

K dlouhodobému sledování vlastností experimentálních elektrod olověných akumulátorů, bylo vyvinuto automatizované měřící pracoviště. To umožňuje zaznamenávat s dostatečnou přesností celé měření a automatické cyklování pokusných elektrod. Sestavené automatizované měřící pracoviště umožňuje automatické měření a zápis napětí a proudů.

Měřící pracoviště se skládá z multifunkčního digitální přepínače a digitální měřící jednotky Agilent 34980A s rozhraním 10/100 Ethernet, multiplexerové reléové karty Agilent 34921A, přepínací reléové vstupní/výstupní karty Agilent 34938A, nízkoprofilové digitální soustavy zdrojů Agilent N6700B s rozhraním 10/100 Ethernet a NE Edimax Switch 8x10/100 Palmtop.



Pracoviště je řízeno pomocí PC. Program ovládající celé pracoviště je napsán v programu Agilent VEE a naměřené výsledky jsou exportovány do programu Excel. [19]



Obr. 31 Zjednodušené celkové zapojení měřicího pracoviště

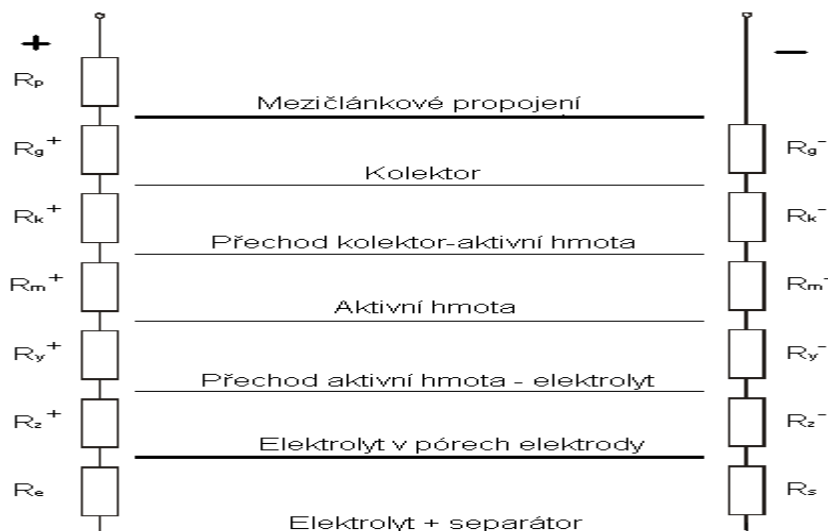


Obr. 32 Fotografie měřicího pracoviště



## 8 Vnitřní složky odporu olověného akumulátoru

Všechny složky vnitřního odporu olověného akumulátoru jsou ohmického charakteru. Výjimku tvoří odpor rozhraní aktivní hmota – elektrolyt  $R_y$ , který má charakter impedance s velkou kapacitní složkou.

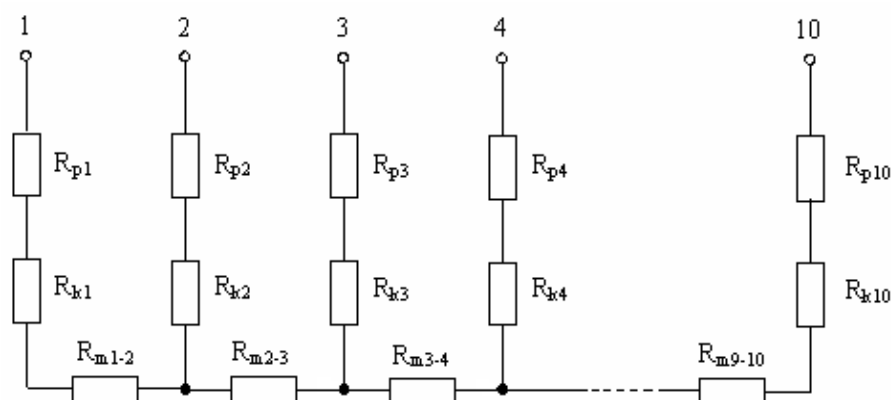


Obr. 33 Složky vnitřního odporu olověného akumulátoru

popis k Obr. 33 :  $R_g$  = odpor kolektoru,  $R_k$  = odpor přechodu kolektor-aktivní hmota,  $R_m$  = odpor aktivní hmoty,  $R_y$  = odpor přechodu aktivní hmota-elektrolyt,  $R_z$  = odpor elektrolytu v pórech elektrody,  $R_e$  = odpor volného elektrolytu,  $R_s$  = odpor separátoru

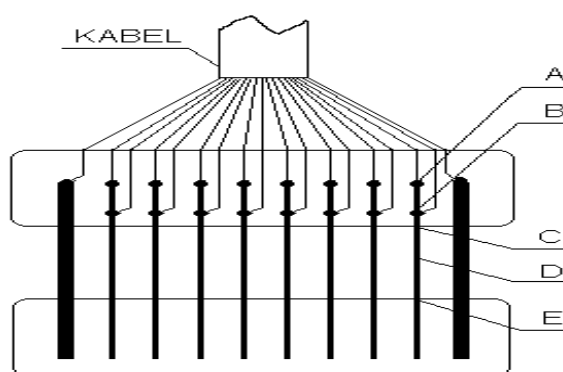
## 9 Rozdílová metoda měření odporu kontaktní vrstvy kolektor - aktivní hmota

Tato metoda je určena pro měření odporu kontaktní vrstvy kolektor – aktivní hmota. Můžeme měřit kontaktní odpory  $R_k$  korozní vrstvy kolektor – aktivní hmota a odpory  $R_m$  aktivní hmoty.



Obr. 34 Náhradní schéma elektrody s nespojitým systémem rovnoběžných žebër

popis k Obr. 34 :  $R_{m_{i-i+1}}$  vyjadřuje odpor aktivního materiálu mezi žebry,  $R_{ki}$  je kontaktní odpor i-tého žebra a  $R_{pi}$  je odpor přívodu i-tého žebra



Obr. 35 Kolektor se systémem nespojitých rovnoběžných žebër

Při měření se nejdříve zjistí odpory přívodů  $R_{pi}$ . Odpory přívodů všech žebër se zjišťují ještě před nanesením aktivní hmoty. Odpor přívodu daného žebra tedy můžeme určit tímto vztahem:

$$R_p = R_1 + \frac{R_3}{3} \quad ; [\Omega] \quad (11)$$

Tento odpor se zjistí ohmovou metodou (viz Obr. 35 ), kdy se proud přivádí jedním pólem na proudový kontakt – bod A a druhým pólem do bodu E na konci žebra. Potom se mezi bodem B (napěťový kontakt) a body C a E změří úbytek napětí. Ze změřeného napětí a proudu, který přivádíme, vypočítáme odpovídající odpory. Snímány jsou tedy odpory  $R_1$  v úseku B – C a odpor  $R_2$  v úseku B – E. Z těchto dvou snímaných odporů lze vypočítat odpor  $R_3$ .

$$R_3 = R_2 - R_1 \quad ; [\Omega] \quad (12)$$

Z výše uvedeného vztahu určíme ze zjištěných odporů  $R_1$  a  $R_3$  odpor přívodu  $R_p$ .

Další měření, které již vede ke stanovení kontaktních odporů ( $R_k$ ) korozní vrstvy kolektor – aktivní hmota a odporů aktivní hmoty ( $R_m$ ), probíhá pro každé žebro ve třech krocích.

Pro měření libovolného žebra  $i$  (č. 2 až 8) ve směru  $\rightarrow$  je:

### Krok 1:

Měřicí proud teče žebrem  $i$  a žebrem  $i+2$ . Napětí  $U_1$  se snímá mezi žebry  $i$  a  $i+1$ . Pro toto napětí pak z náhradního schématu můžeme napsat:

$$U_1 = I(R_{pi} + R_{ki} + R_{mi,i+1}) \quad ; [V]; i = 2, 3, \dots, 8 \quad (13)$$

### Krok 2:

Měřicí proud o stejné velikosti jako v kroku 1. se připojí mezi žebrem  $i-1$  a žebrem  $i+2$ . Napětí  $U_2$  se snímá mezi žebry  $i$  a  $i+1$ , jeho velikost pak je:

$$U_2 = I \cdot R_{mi,i+1} \quad ; [V]; i = 2, 3, \dots, 8 \quad (14)$$

### Krok 3:

Měřicí proud je shodný jako v kroku 1. a 2. a zůstává připojen k žebřům  $i-1$  a  $i+2$ . Napětí  $U_3$  se snímá z bočnicku, který slouží ke stanovení velikosti měřicího proudu  $I$ . Vzorec pro kontaktní odpor  $R_k$  daného žebra je potom:

$$R_k = \frac{(U_1 - U_2) \cdot R_B}{U_3} - R_p \quad ; [\Omega] \quad (15)$$

Kde  $R_p$  je odpor přívodu daného žebra a  $R_B$  je odpor bočnicku. Odpor aktivní hmoty  $R_m$  pak je:

$$R_m = \frac{U_2 \cdot R_B}{U_3} \quad ; [\Omega] \quad (16)$$

Měření kteréhokoliv žebra č. 3 až 9 ve směru  $\leftarrow$  je obdobné jen s tím rozdílem, že:

### Krok 1:

Proud se připojí mezi žebrem  $i$  a žebrem  $i-2$ . Napětí  $U_1$  se měří mezi žebry  $i$  a  $i-1$ .

### Krok 2:

Proud připojen k žebřům  $i+1$  a  $i-2$ . Napětí  $U_2$  měří mezi žebry  $i$  a  $i-1$ .

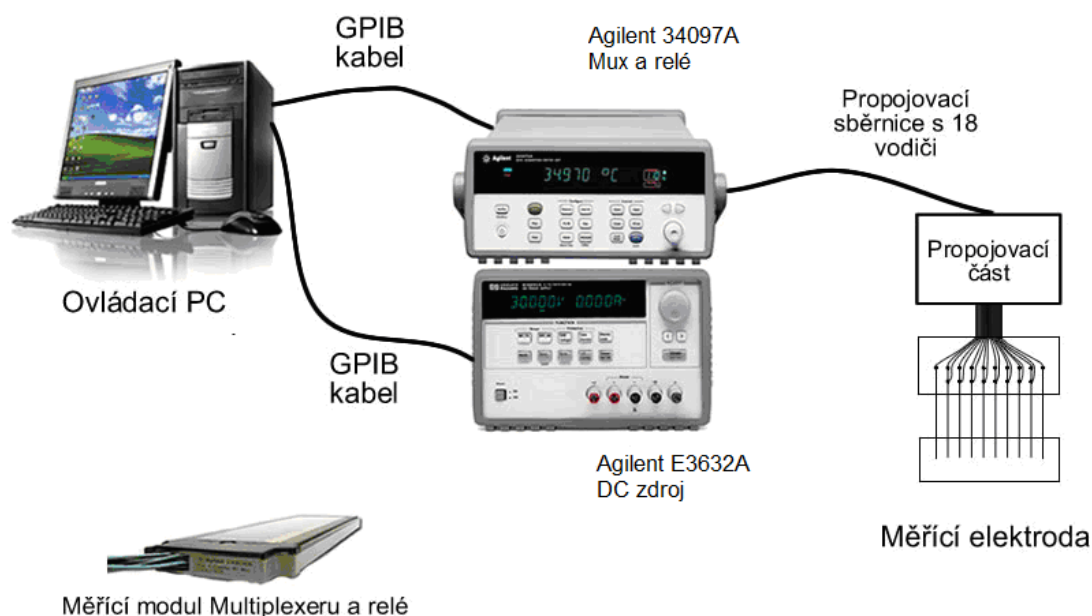
### Krok 3:

Proud připojujeme k žebřím  $i+1$  a  $i-2$ .

Tyto tři po sobě jdoucí kroky se opakují pro měření každého žebra v obou směrech, takže všechna žebra elektrody změříme po 42 krocích.

## 9.1 Automatizované měřicí pracoviště pro měření odporu kontaktní vrstvy kolektor - aktivní hmota

Navržené pracoviště změří hodnoty kontaktních odporů a odporů aktivní hmoty s dobrou reprodukovatelností měření. Tímto měřením lze pozorovat změny měřených veličin ( $R_k$  a  $R_m$ ) v závislosti na počtu nabíjecích a vybíjecích cyklů, stáří a vlastnostech elektrody.



Obr. 36 Zjednodušené celkové zapojení měřícího pracoviště

Měřicí pracoviště se skládá z měřící jednotky Agilent 34970A v níž jsou použity dva moduly. Modul 34901A je využíván pro měření stejnosměrných napětí  $U_1$  a  $U_2$ , která jsou měřena na napěťových přívodech žebříků 2 až 9. Druhý modul 20-ti kanálový reléový přepínač, se využívá pro přepínání mezi jednotlivými proudovými žebry elektrody. Zdroj napětí a proudu Agilent E3632A se nastavuje pomocí programu a je připojen do releové karty. Celé pracoviště je ovládáno pomocí PC a řídicí program je napsán v Agilent VEE. [20]

## 10 Experiment

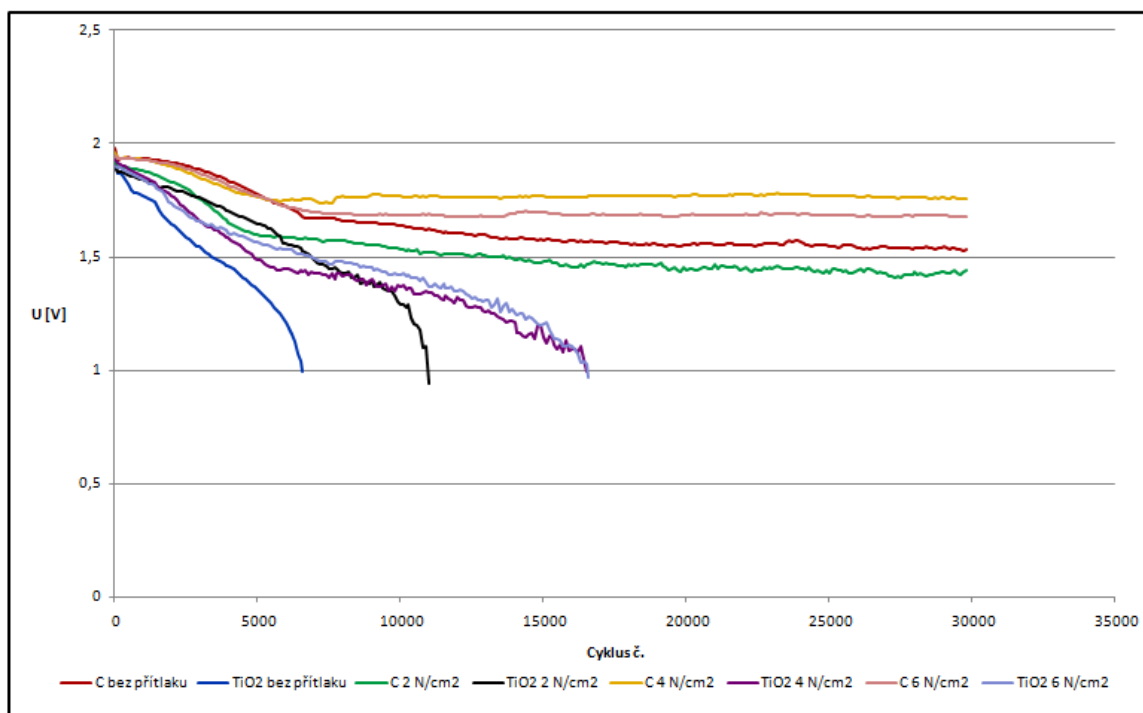
Ve své bakalářské práci [8] jsem se zabýval zkoumáním vlivu příměsí uhlíku a oxidu titaničitého na životnost olověných akumulátorů provozovaných v PSoC režimu. V porovnání s elektrodou bez příměsí bylo u článků s příměsemi dosaženo takřka dvojnásobné životnosti. Těmito experimenty bylo dokázáno, že příměsí uhlíku a oxidu titaničitého mají pozitivní vliv na životnost olověných akumulátorů v PSoC režimu. Tyto příměsi působí s největší pravděpodobností tak, že zabraňují nadměrnému růstu krystalů síranu olovnatého povrchové struktury a snižují tak nevratnou sulfataci povrchu záporných elektrod.

V dalších experimentech bude zkoumán vliv přtlaku na plochu elektrod na užité vlastnosti záporných elektrod lišících se typem aditiv.

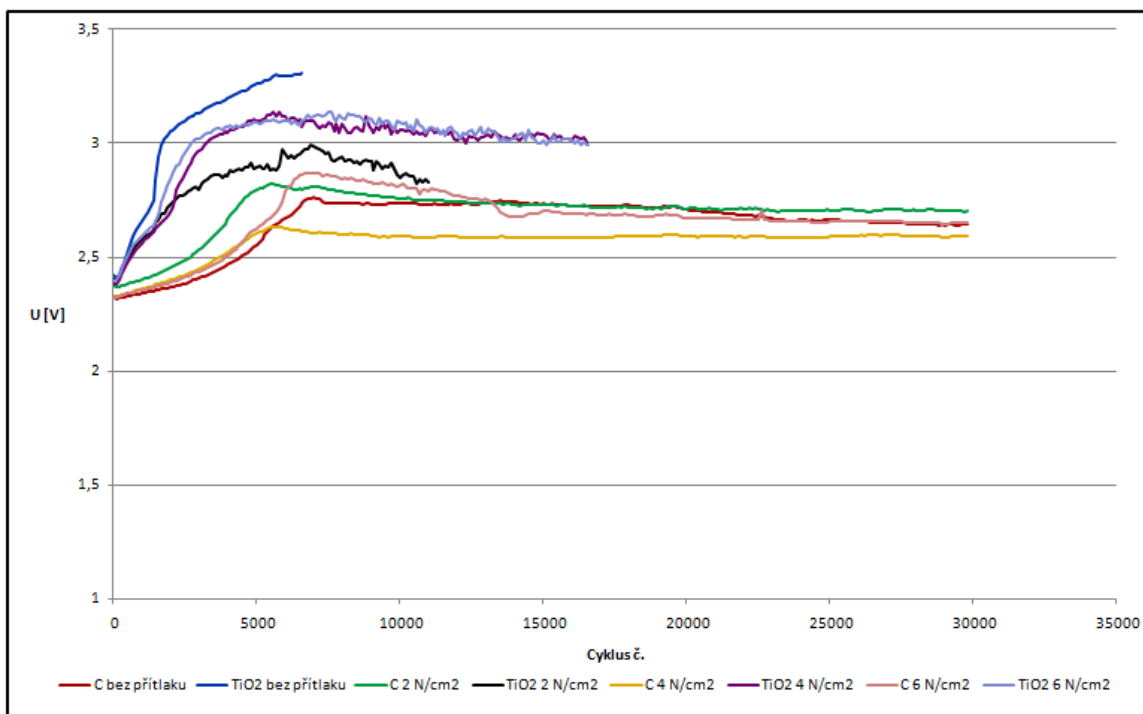
Použitá aditiva:

- 1% Uhlík typ N134miled
- 1% Oxid titaničitý  $\text{TiO}_2$

## 10.1 Režim rychlého cyklování 1.PSoC běh



Obr. 37 První PSoC běh. Závislost napětí na konci vybíjení na počtu cyklů. Porovnání aditiv C a  $\text{TiO}_2$  s různými přitlaky.



Obr. 38 První PSoC běh. Závislost napětí na konci nabíjení na počtu cyklů. Porovnání aditiv C a  $\text{TiO}_2$  s různými přitlaky.

Z grafu (viz Obr. 37 ) závislosti napětí na konci vybíjení na počtu cyklů je jasné patrné, že články s příměsí uhlíku v aktivní hmotě dosáhly většího počtu cyklů než články s příměsí oxidu titaničitého. Zároveň je patrný vliv přitlaku, kdy články s přitlakem  $6 \text{ N/cm}^2$  a  $4 \text{ N/cm}^2$  mají ve srovnání se články bez přitlaku a s přitlakem  $2 \text{ N/cm}^2$  vyšší napětí během životnosti.

Z grafu (viz Obr. 38 ) závislosti napětí na konci nabíjení na počtu cyklů je patrné, že články s příměsí uhlíku mají během nabíjení nižší napětí než články s příměsí oxidu titaničitého. Nižší napětí má pravděpodobně kladný vliv na životnost akumulátoru. Při překročení nabíjecího napětí  $2,45 \text{ V}$  článek začne plynovat, při napětí vyšším než  $2,8 \text{ V}$  článek plynuje již velmi intenzivně. Zmenšením nabíjecího napětí dosáhneme snížení namáhání článků a omezíme plynování.

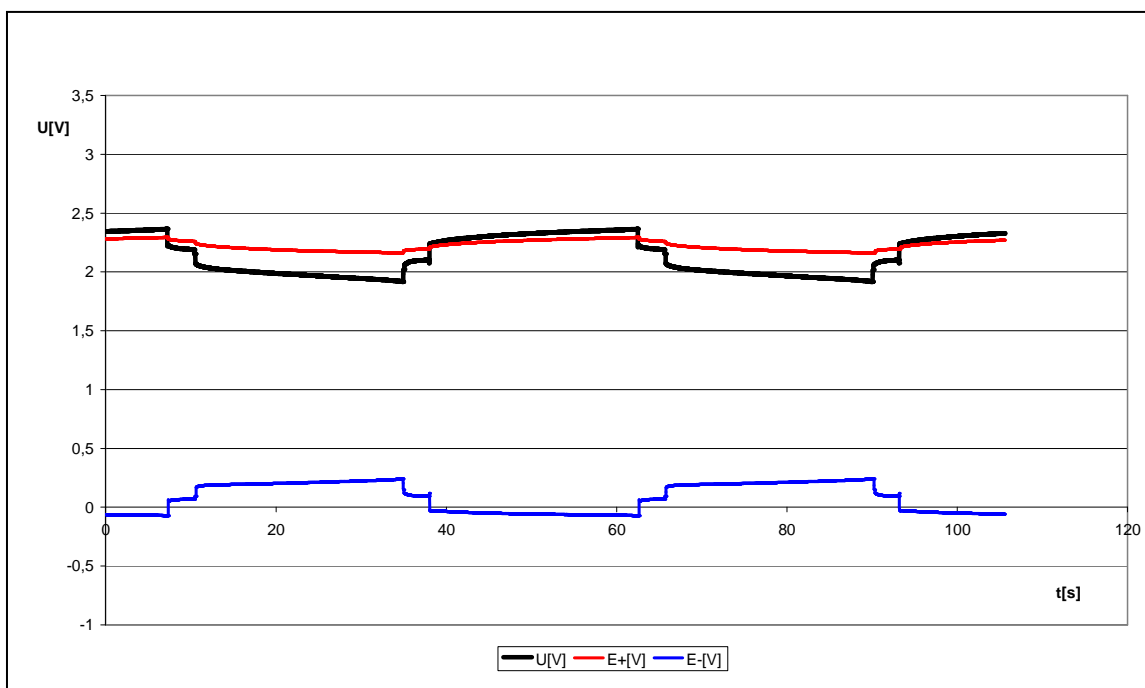
Experiment prvního PSoC běhu byl ukončen ještě před dosažením konce životnosti všech článků z důvodu výpadku elektrické sítě. Poté byly články podrobeny náběhovému cyklování a byl zahájen další PSoC běh.

## **10.2 Potenciály elektrod a napětí článku**

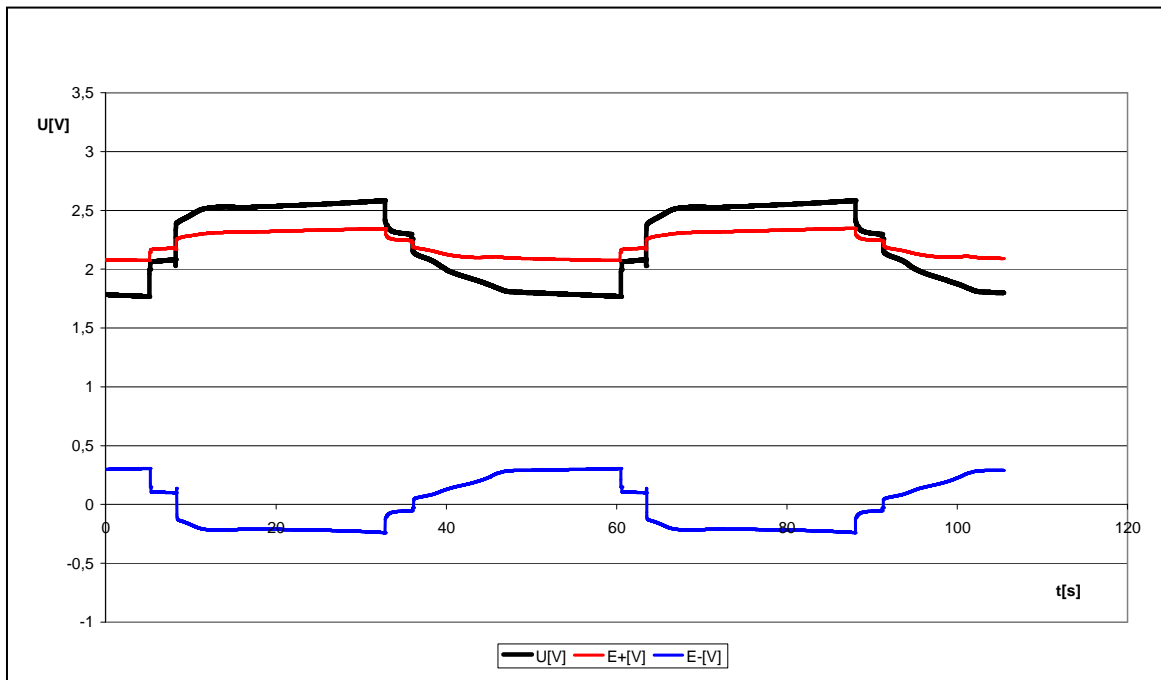
Závislost napětí článku a potenciálu kladné a záporné elektrody vůči referentní kadmiové elektrodě byla změřena pro články s příměsí uhlíku a oxidu titaničitého s přitlakem  $4 \text{ N/cm}^2$ . Měření bylo provedeno po 1 000 cyklech a 13 000 cyklech 1. PSoC běhu.

Z grafů (Obr. 39 Obr. 40 Obr. 41 Obr. 42 ) je patrné, že potenciál kladné elektrody (v grafech červená křivka) se mění pouze velmi málo. Dochází k výrazné změně potenciálu u záporné elektrody (v grafech modrá křivka), zřejmě je to způsobeno vlivem degradace záporné aktivní hmoty. Na průběhu napětí a potenciálu záporné elektrody jen názorně vidět nabíjení 25 s, stání 3 s, vybíjení 25 s, stání 3 s.

U článku s příměsí uhlíku dochází k méně výrazné změně napětí během cyklování ve srovnání se článkem s příměsí oxidu titaničitého. Se zvyšujícím se počtem cyklů je změna napětí během nabíjení a vybíjení větší. Ke konci životnosti článku dochází k zmenšování difference potenciálů záporné a kladné elektrody.

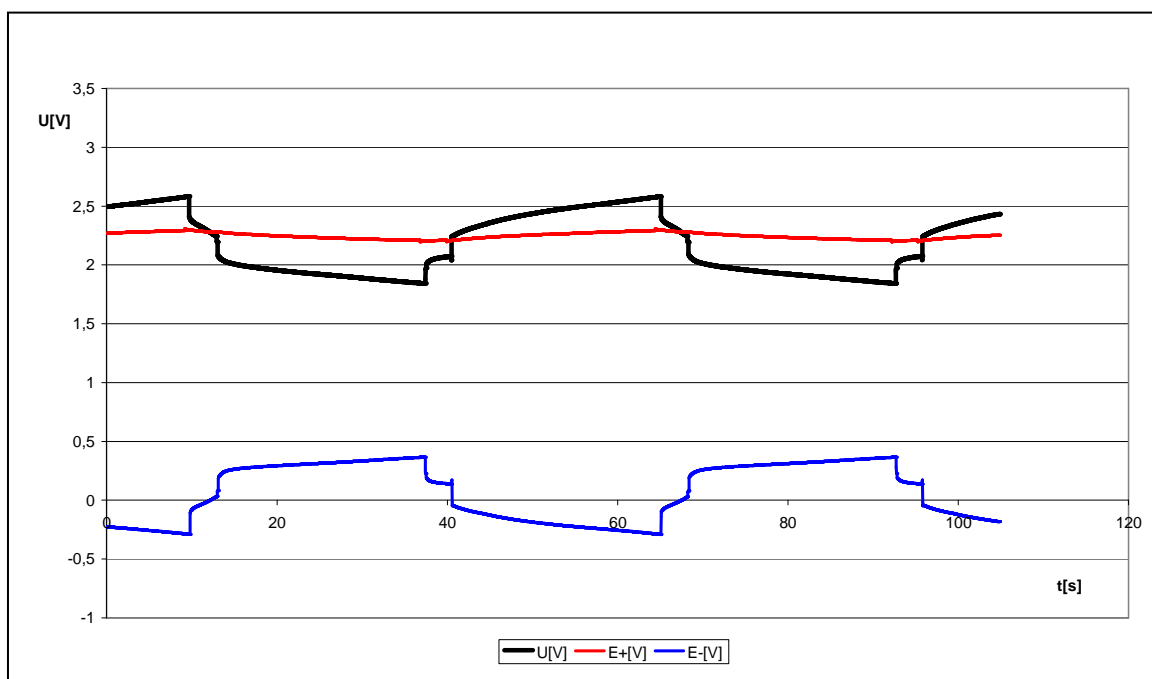


Obr. 39 Závislost napětí článku a potenciálu kladné a záporné elektrody vůči referenční kadmiové elektrodě. Elektroda s příměsí uhlíku s přítlakem  $4 \text{ N/cm}^2$ . 1000 cyklus 1. PSoC běhu.

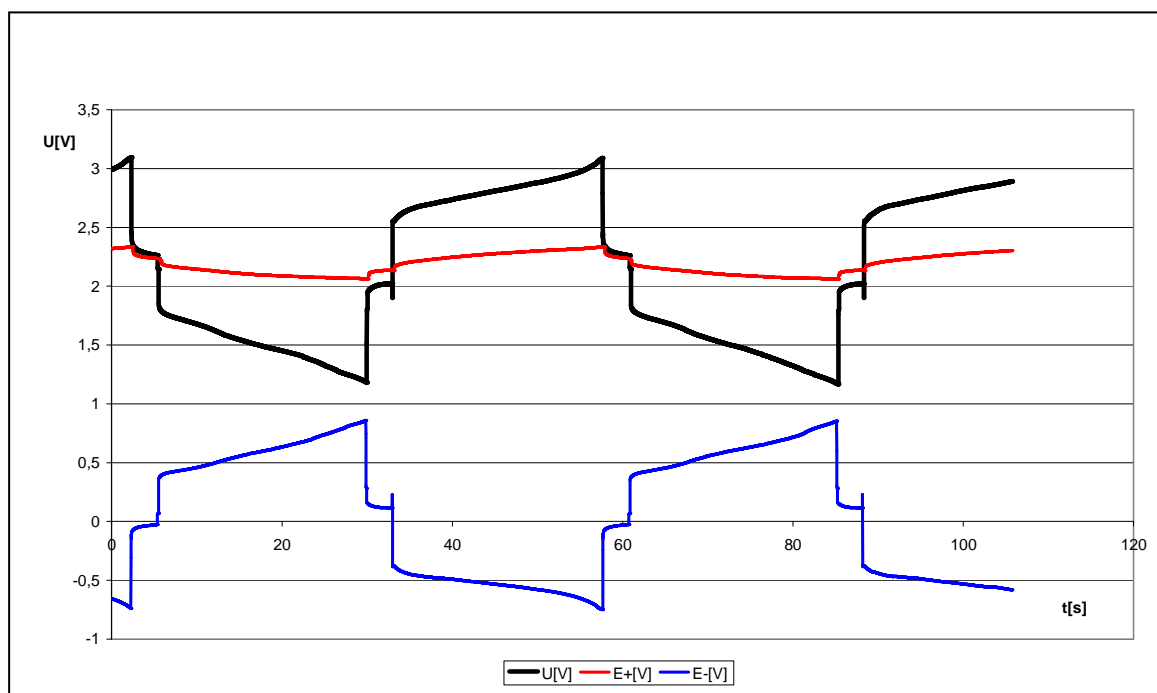


Obr. 40 Závislost napětí článku a potenciálu kladné a záporné elektrody vůči referenční kadmiové elektrodě. Elektroda s příměsí uhlíku s přítlakem  $4 \text{ N/cm}^2$ . 13 000 cyklus 1. PSoC běhu.



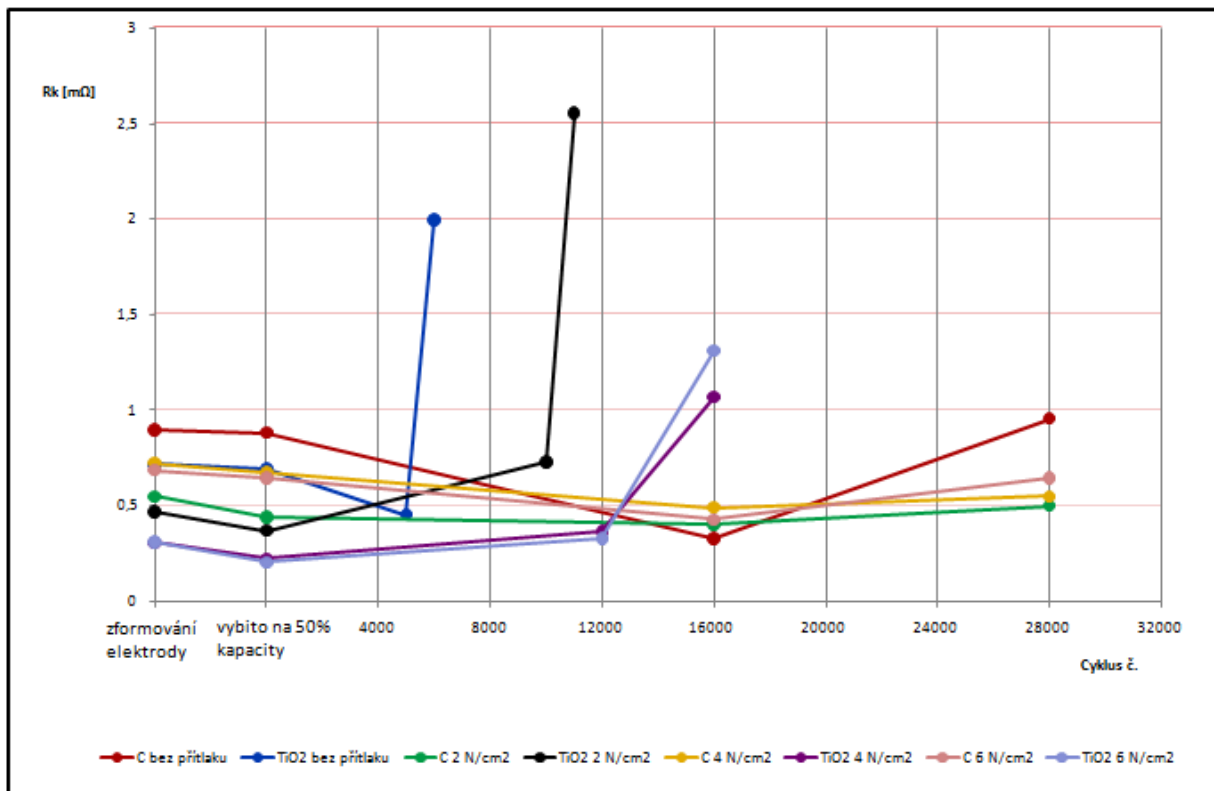


Obr. 41 Závislost napětí článku a potenciálu kladné a záporné elektrody vůči referenční kadmiové elektrodě. Elektroda s příměsí oxidu titaničitého s přtlakem  $4 \text{ N/cm}^2$ . 1000 cyklus 1. PSoC běhu.

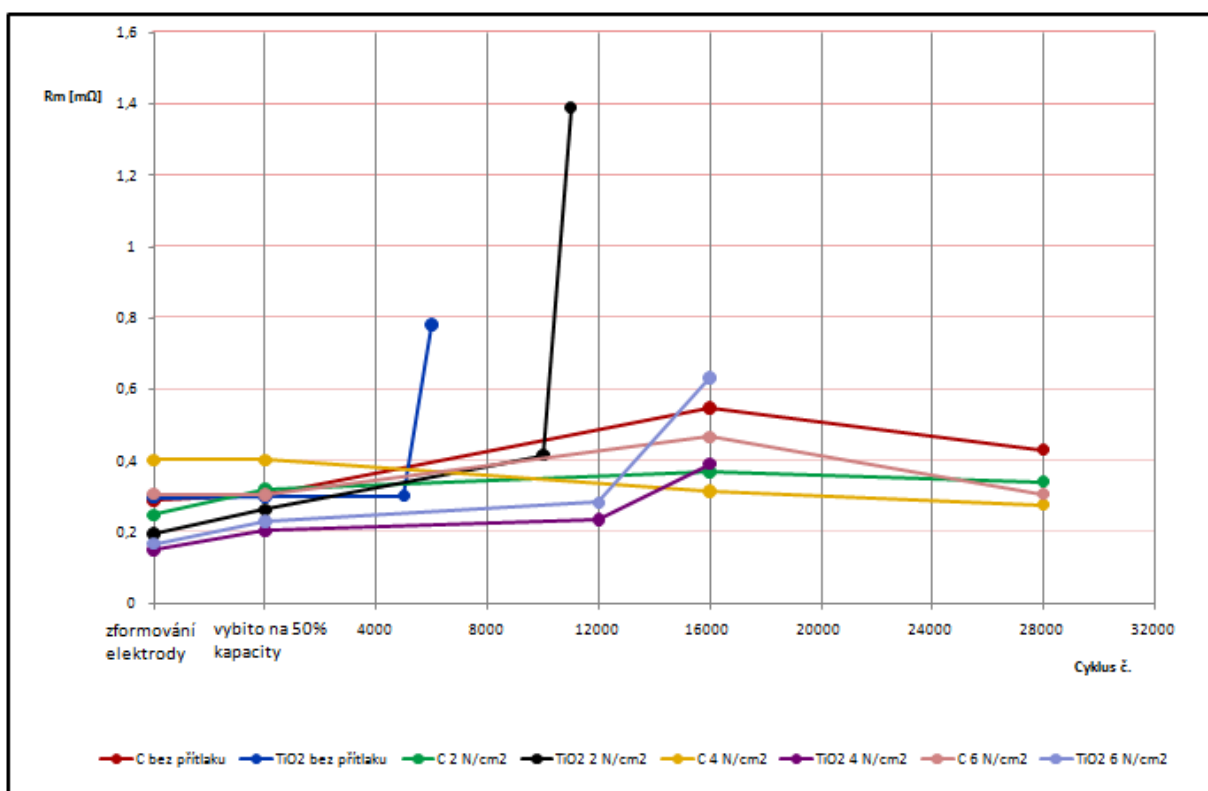


Obr. 42 Závislost napětí článku a potenciálu kladné a záporné elektrody vůči referenční kadmiové elektrodě. Elektroda s příměsí oxidu titaničitého s přtlakem  $4 \text{ N/cm}^2$ . 13 000 cyklus 1. PSoC běhu.

### 10.3 Měření odporu kontaktní vrstvy kolektor $R_k$ - aktivní hmota $R_m$



Obr. 43 První PSoC běh, hermetizovaný stav. Závislost odporu přechodu kolektor – aktivní hmota ( $R_k$ ) na počtu cyklů.

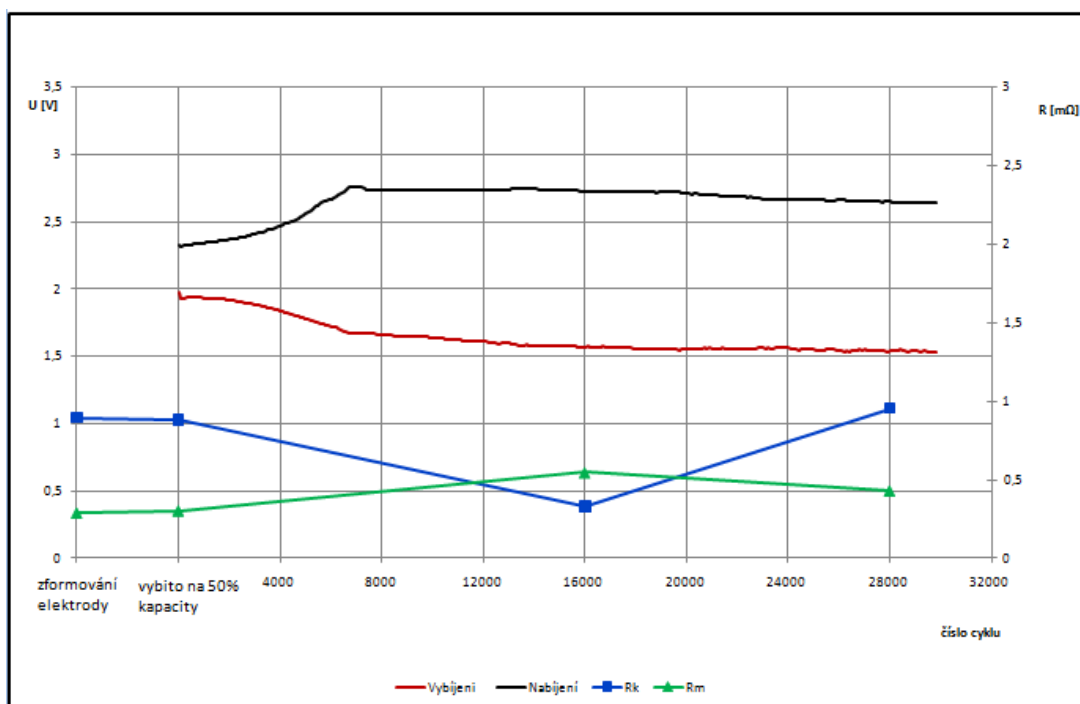


Obr. 44 První PSoC běh, hermetizovaný stav. Závislost odporu aktivní hmoty ( $R_m$ ) na počtu cyklů.

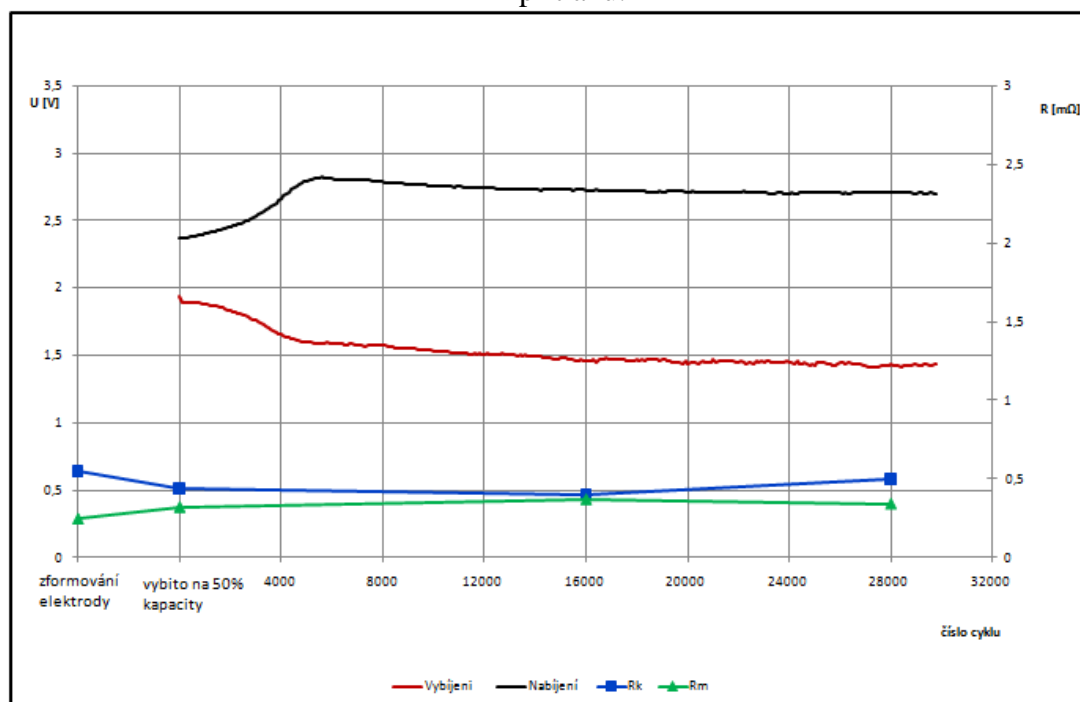
Z grafu (Obr. 43) je patrné, že odpor přechodu kolektor - aktivní hmota je po formaci a vybití na 50 % kapacity konstantní. Během života baterie je tento odpor přibližně konstantní, nedochází zde k výrazným změnám. Teprve ke konci života článku začíná odpor přechodu kolektor – aktivní hmota růst. Tento nárůst odporu je patrný především u článků s příměsí  $\text{TiO}_2$ , protože experiment u článků s příměsí uhlíku byl ukončen před skončením života článků.

Z grafu (Obr. 44) je patrné, že odpor aktivní hmoty je po zformování a během života konstantní a nedochází zde k výrazným změnám. Teprve na konci života článků lze pozorovat nárůst odporu. Tento nárůst odporu je patrný opět především u článků s příměsí  $\text{TiO}_2$ , protože experiment u článků s příměsí uhlíku byl ukončen před skončením života článků.

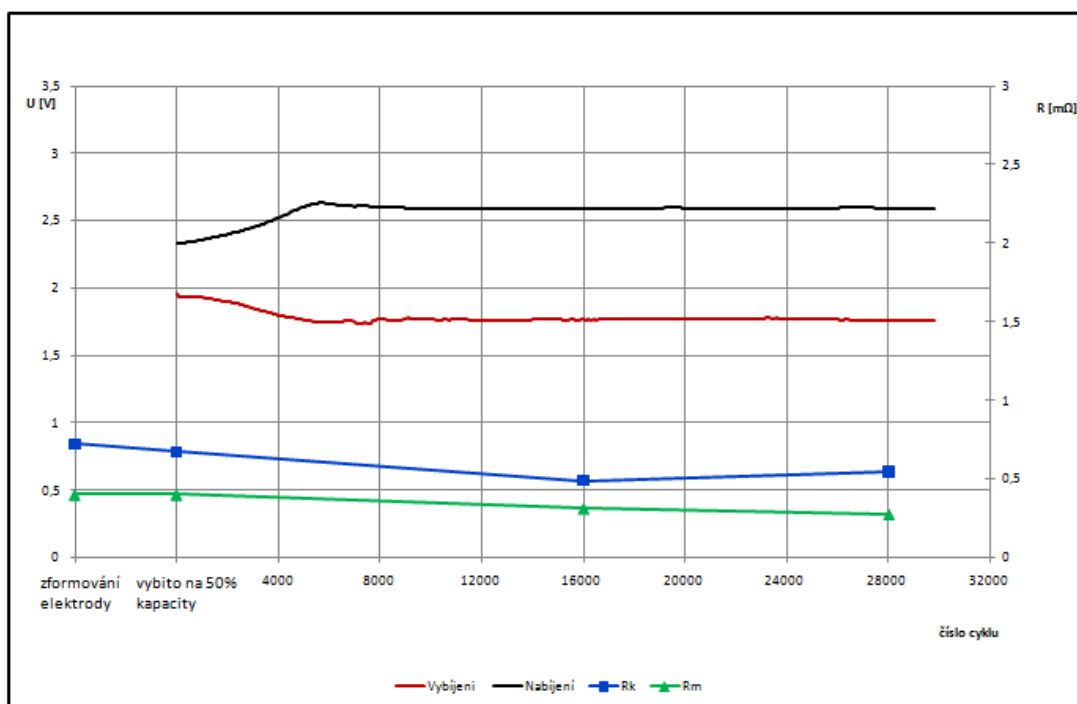
Nárůst odporu přechodu kolektor - aktivní hmota i odporu aktivní hmoty je způsoben zvyšujícím se množstvím nerozpustných síranů. Jejich množství v aktivní hmotě se během cyklování neustále zvyšuje.



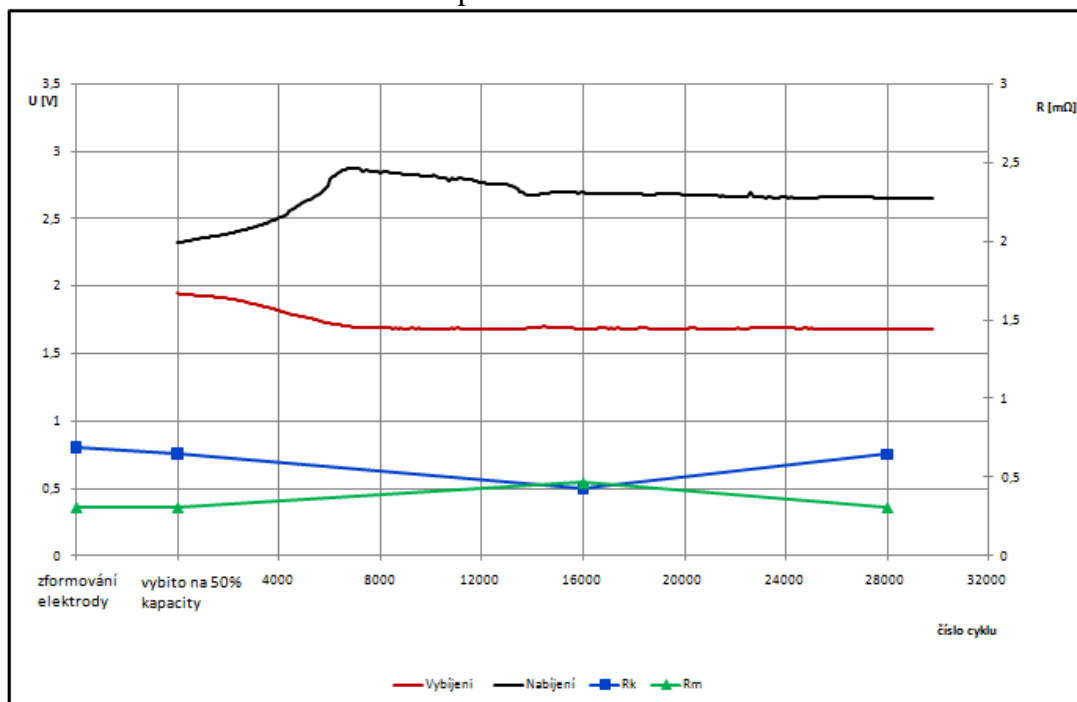
Obr. 45 První PSoC běh, hermetizovaný stav. Závislost napětí při konci vybíjení na počtu cyklů a závislost napětí při konci nabíjení ve srovnání s odporem přechodu kolektor – aktivní hmota ( $R_k$ ) a odporem aktivní hmoty ( $R_m$ ). Elektroda s příměsí uhlíku bez přítlačku.



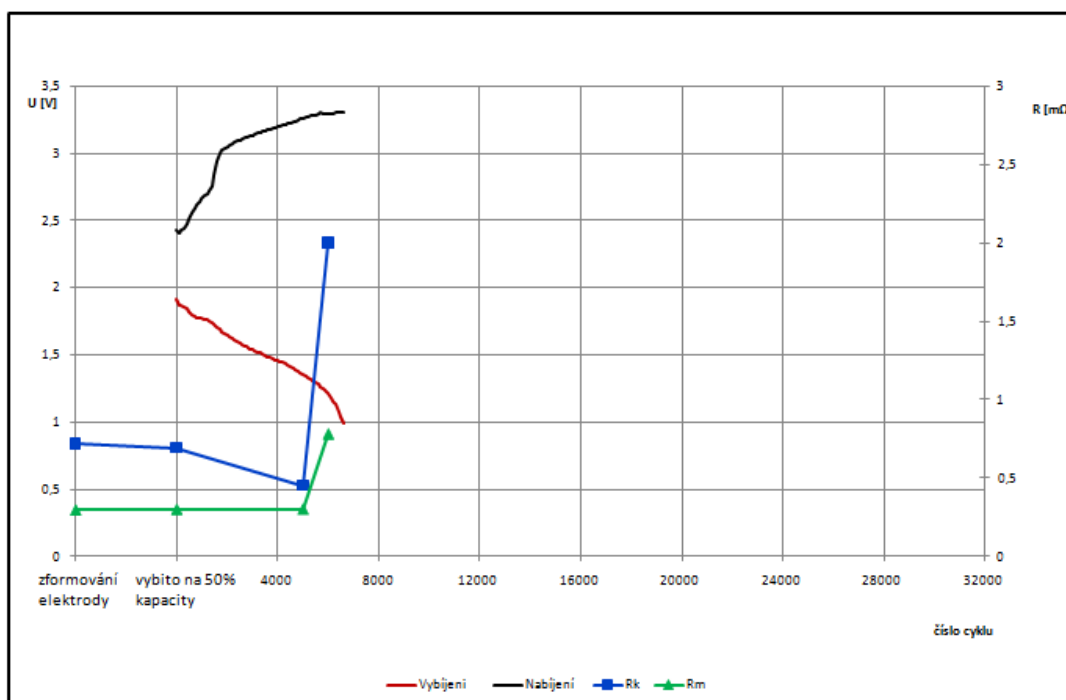
Obr. 46 První PSoC běh, hermetizovaný stav. Závislost napětí při konci vybíjení na počtu cyklů a závislost napětí při konci nabíjení ve srovnání s odporem přechodu kolektor – aktivní hmota ( $R_k$ ) a odporem aktivní hmoty ( $R_m$ ). Elektroda s příměsí uhlíku s přítlakem  $2 \text{ N/cm}^2$ .



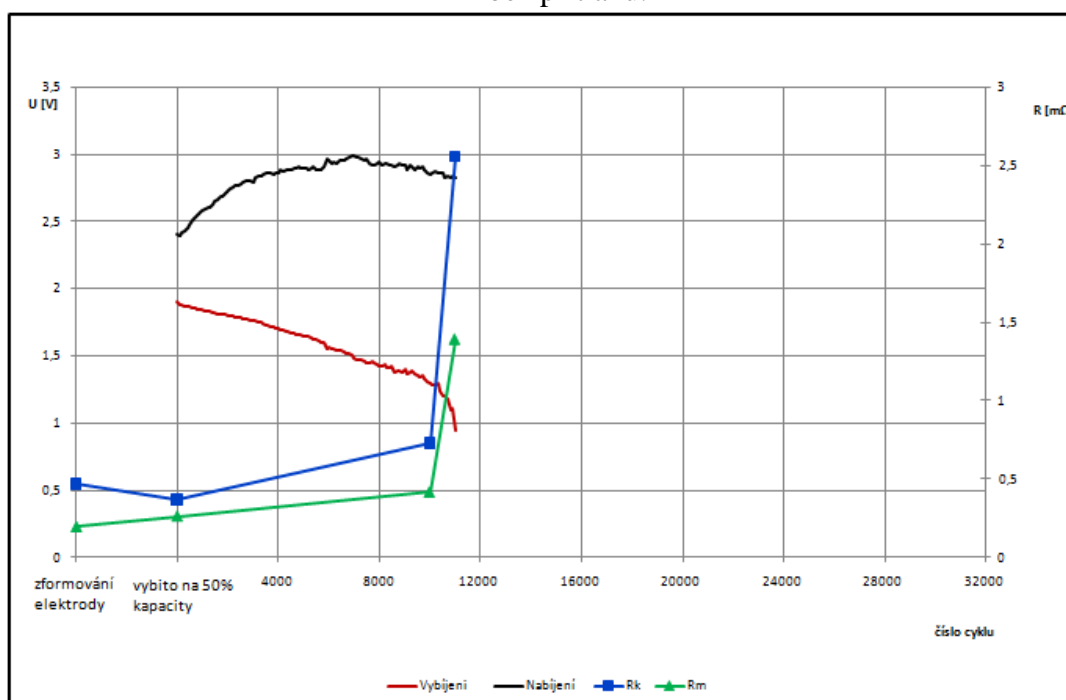
Obr. 47 První PSoC běh, hermetizovaný stav. Závislost napětí při konci vybíjení na počtu cyklů a závislost napětí při konci nabíjení ve srovnání s odporem přechodu kolektor – aktivní hmota ( $R_k$ ) a odporem aktivní hmoty ( $R_m$ ). Elektroda s příměsí uhlíku s přtlakem 4 N/cm<sup>2</sup>.



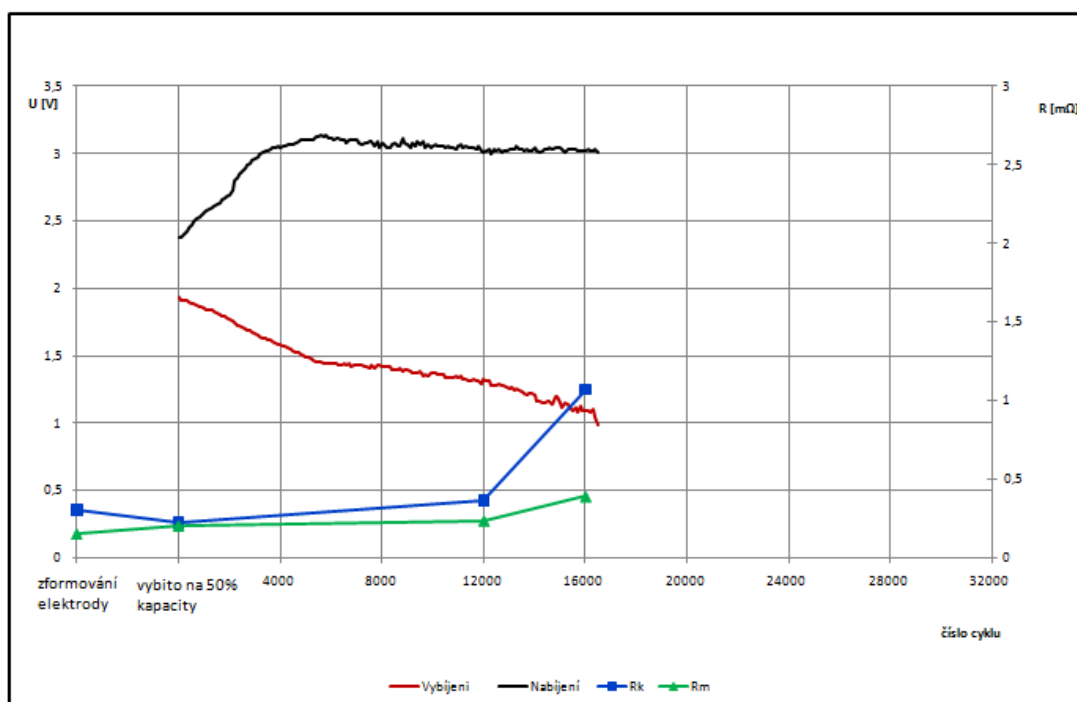
Obr. 48 První PSoC běh, hermetizovaný stav. Závislost napětí při konci vybíjení na počtu cyklů a závislost napětí při konci nabíjení ve srovnání s odporem přechodu kolektor – aktivní hmota ( $R_k$ ) a odporem aktivní hmoty ( $R_m$ ). Elektroda s příměsí uhlíku s přtlakem 6 N/cm<sup>2</sup>.



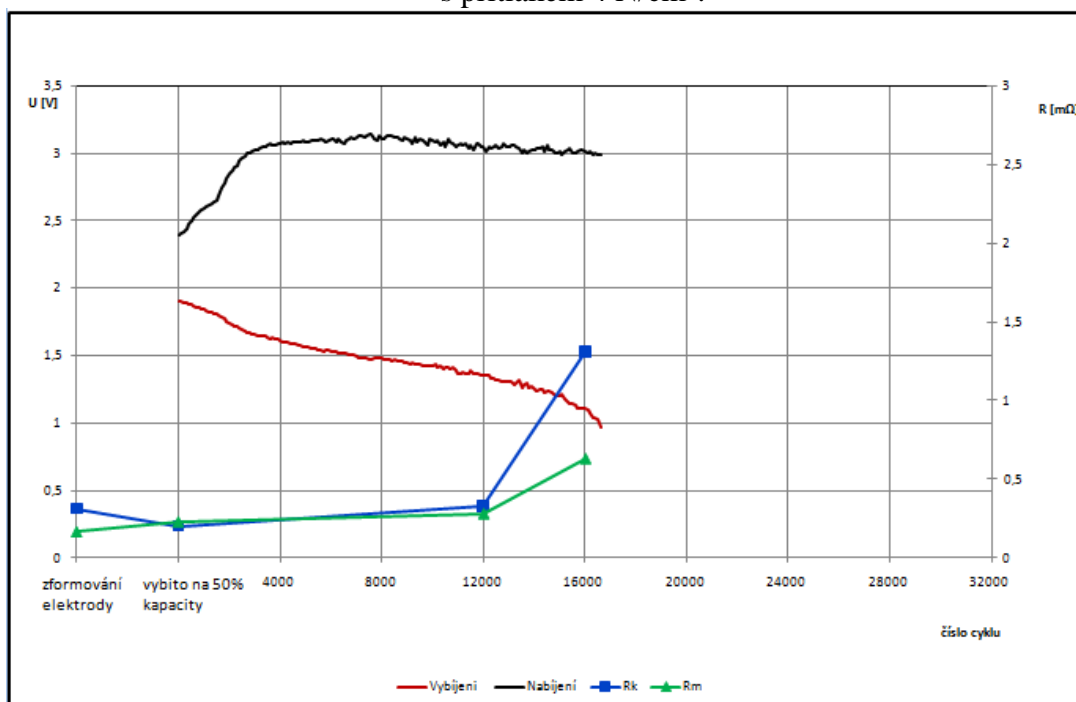
Obr. 49 První PSoC běh, hermetizovaný stav. Závislost napětí při konci vybíjení na počtu cyklů a závislost napětí při konci nabíjení ve srovnání s odporem přechodu kolektor – aktivní hmota ( $R_k$ ) a odporem aktivní hmoty ( $R_m$ ). Elektroda s příměsí oxidu titaničitého bez přtlaku.



Obr. 50 První PSoC běh, hermetizovaný stav. Závislost napětí při konci vybíjení na počtu cyklů a závislost napětí při konci nabíjení ve srovnání s odporem přechodu kolektor – aktivní hmota ( $R_k$ ) a odporem aktivní hmoty ( $R_m$ ). Elektroda s příměsí oxidu titaničitého s přtlakem  $2 \text{ N/cm}^2$ .



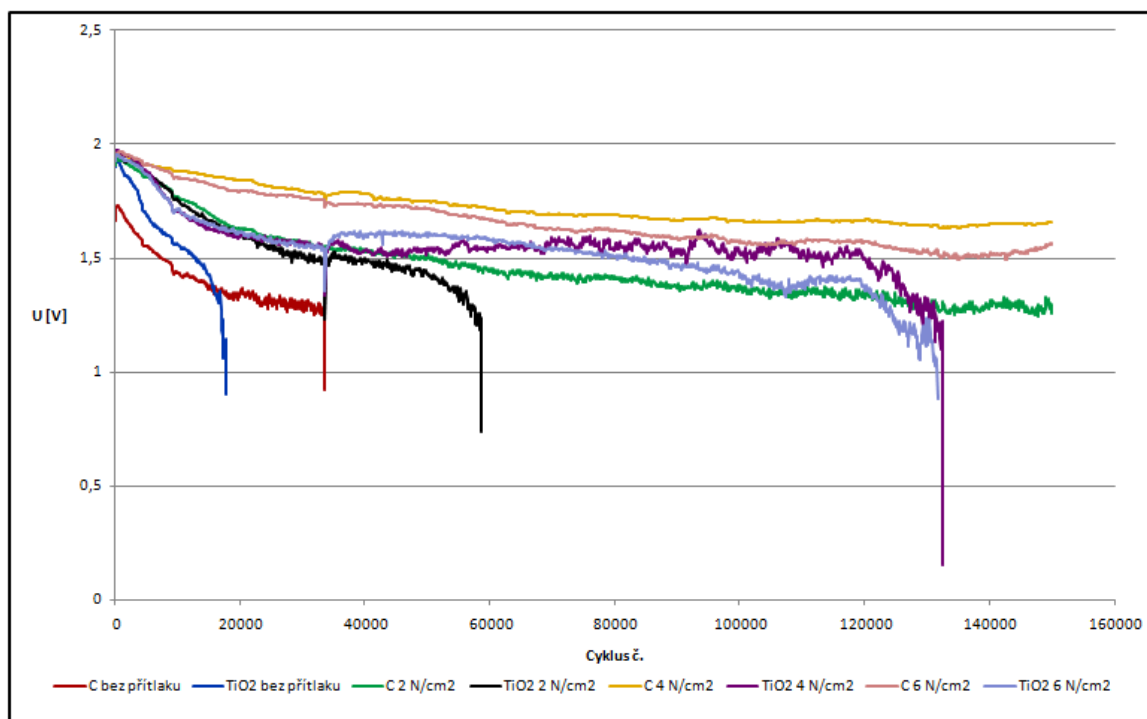
Obr. 51 První PSoC běh, hermetizovaný stav. Závislost napětí při konci vybití na počtu cyklů a závislost napětí při konci nabíjení ve srovnání s odporem přechodu kolektor – aktivní hmota ( $R_k$ ) a odporem aktivní hmoty ( $R_m$ ). Elektroda s příměsí oxidu titaničitého s přítlakem  $4 \text{ N/cm}^2$ .



Obr. 52 První PSoC běh, hermetizovaný stav. Závislost napětí při konci vybití na počtu cyklů a závislost napětí při konci nabíjení ve srovnání s odporem přechodu kolektor – aktivní hmota ( $R_k$ ) a odporem aktivní hmoty ( $R_m$ ). Elektroda s příměsí oxidu titaničitého s přítlakem  $6 \text{ N/cm}^2$ .

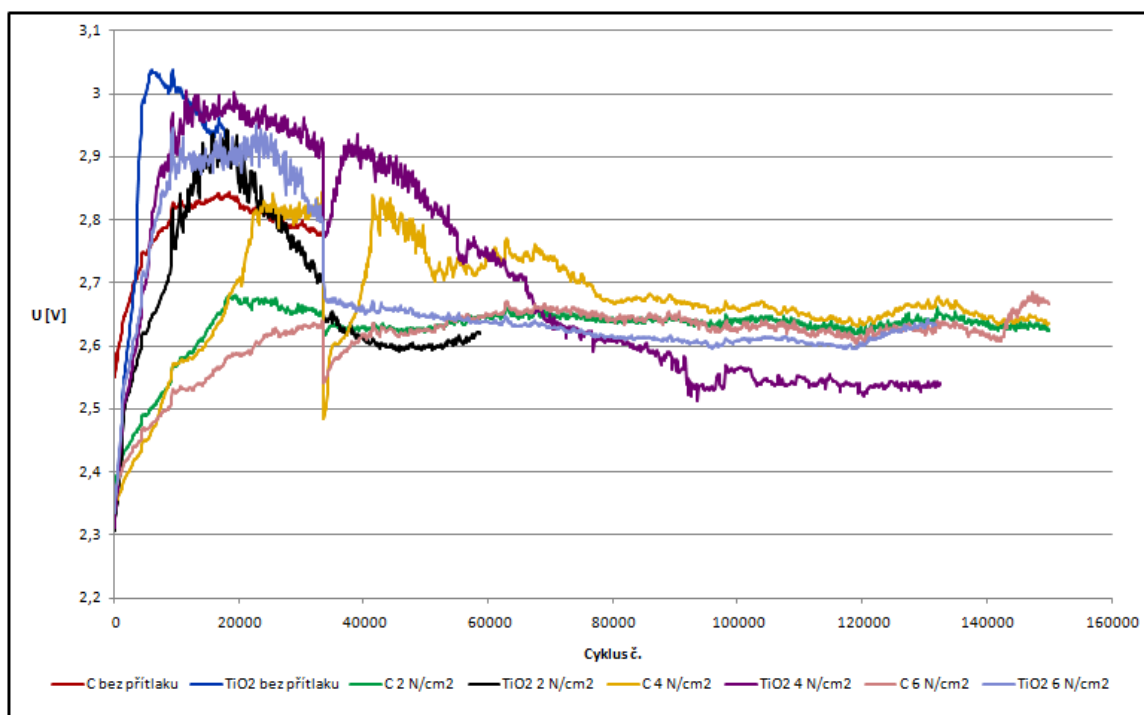
Z grafů, kde je zobrazena současně závislost napětí na konci vybíjení na počtu cyklů, závislost napětí na konci nabíjení na počtu cyklů, odpor přechodu kolektor - aktivní hmota a odpor aktivní hmoty (Obr. 45 Obr. 46 Obr. 47 Obr. 48 Obr. 49 Obr. 50 Obr. 51 Obr. 52 ) je vidět, že změna odporu přechodu kolektor – aktivní hmota a změna odporu aktivní hmoty neovlivňuje napětí na konci nabíjení. Toto napětí nejprve roste a následně je během života přibližně konstantní. Změna odporu přechodu kolektor – aktivní hmota a změna odporu aktivní hmoty ovšem ovlivňuje napětí na konci vybíjení. Z grafů je patrné, že se vzrůstajícími odpory klesá napětí na konci vybíjení. Vznikající nerozpustné sírany, tedy snižují napětí článku a tím i jeho životnost. Popsané závislosti jsou opět nejvíce patrné u článků s příměsí  $\text{TiO}_2$ , protože experiment u článků s příměsí uhlíku byl ukončen před skončením života článků.

#### 10.4 Režim rychlého cyklování 2.PSoC běh



Obr. 53 Druhý PSoC běh. Závislost napětí na konci vybíjení na počtu cyklů. Porovnání aditiv C a  $\text{TiO}_2$  s různými přídělky.



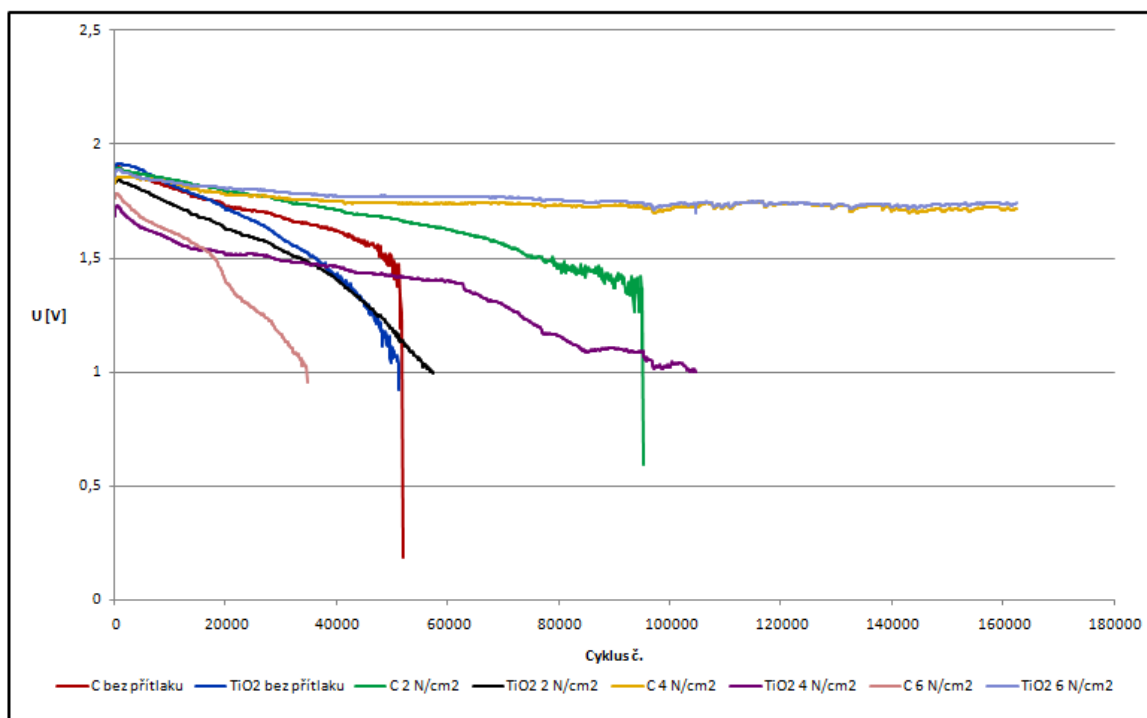


Obr. 54 Druhý PSoC běh. Závislost napětí na konci nabíjení na počtu cyklů. Porovnání aditiv C a  $\text{TiO}_2$  s různými přtlaky.

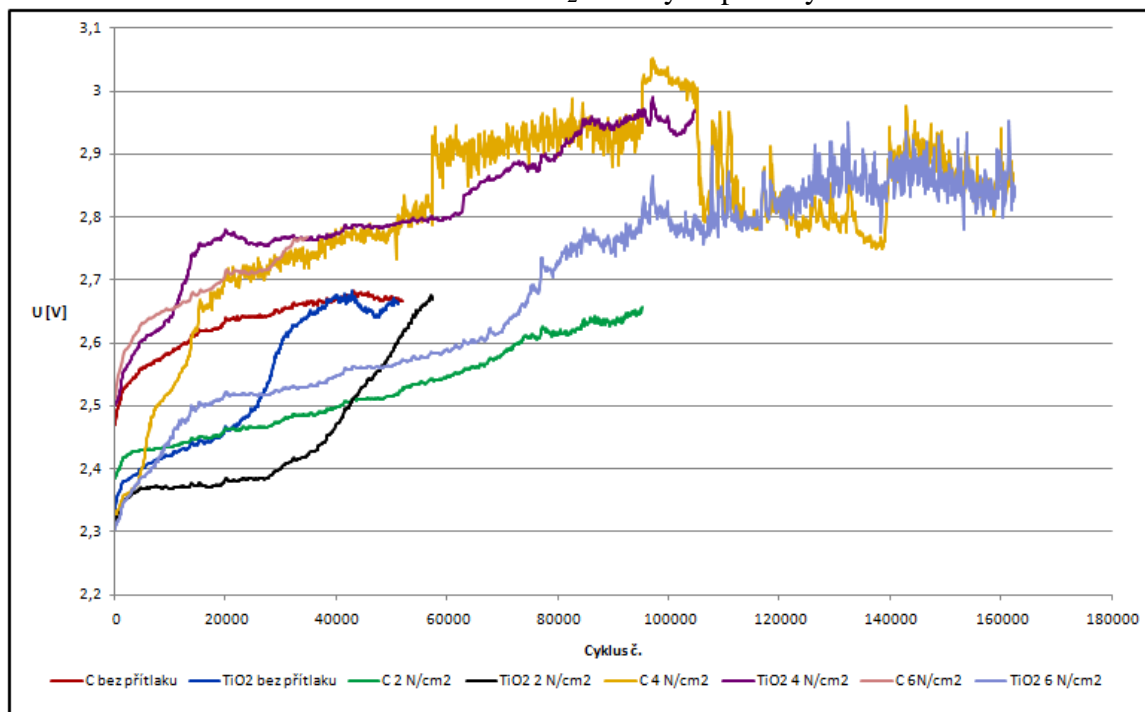
Z grafu (viz Obr. 53) závislosti napětí na konci vybíjení na počtu cyklů je jasně patrné, že články s příměsí uhlíku v aktivní hmotě dosáhly většího počtu cyklů než články s příměsí oxidu titaničitého. Zároveň je patrný vliv přtlaku, kdy články s přtlakem  $6 \text{ N/cm}^2$  a  $4 \text{ N/cm}^2$  mají ve srovnání se články bez přtlaku vyšší napětí během životnosti.

Z grafu (viz Obr. 54) závislosti napětí na konci nabíjení na počtu cyklů je patrné, že články s příměsí uhlíku mají během nabíjení nižší napětí než články s příměsí oxidu titaničitého. Nižší napětí má pravděpodobně kladný vliv na životnost akumulátoru. Při překročení nabíjecího napětí  $2,45 \text{ V}$  článek začne plynovat, při napětí vyšším než  $2,8 \text{ V}$  článek plynuje již velmi intenzivně. Zmenšením nabíjecího napětí dosáhneme snížení namáhání článků a omezíme plynování.

### 10.5 Režim rychlého cyklování 3.PSoC běh



Obr. 55 Třetí PSoC běh. Závislost napětí na konci vybíjení na počtu cyklů. Porovnání aditiv C a  $\text{TiO}_2$  s různými přtlaky.

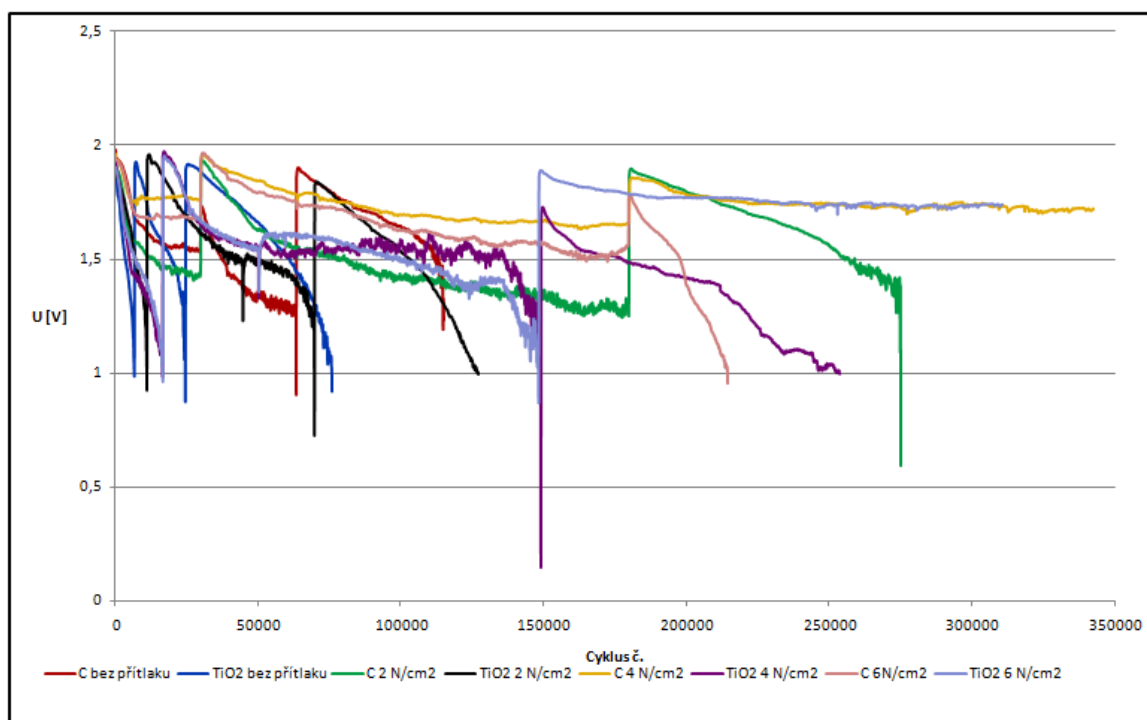


Obr. 56 Třetí PSoC běh. Závislost napětí na konci nabíjení na počtu cyklů. Porovnání aditiv C a  $\text{TiO}_2$  s různými přtlaky.

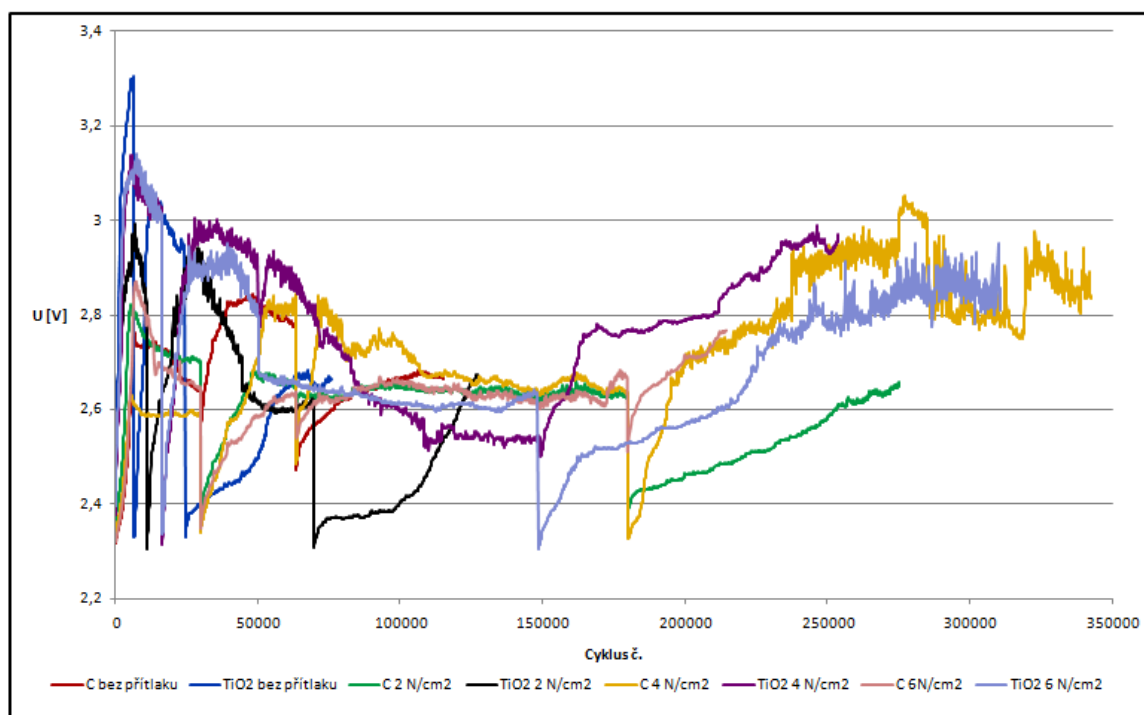
Z grafu (viz Obr. 55 ) závislosti napětí na konci vybíjení na počtu cyklů je jasné patrné, že článek s příměsí uhlíku v aktivní hmotě a přítlakem  $4 \text{ N/cm}^2$  a článek s příměsí oxidu titaničitého a přítlakem  $6 \text{ N/cm}^2$  dosáhly většího počtu cyklů než ostatní články.

Z grafu (viz Obr. 56 ) závislosti napětí na konci nabíjení na počtu cyklů je patrné, že napětí na konci nabíjení roste s počtem cyklů. Tento trend se projevuje u všech článků. Vyšší napětí má proto jistě přímou souvislost s životností článku.

## 10.6 Režim rychlého cyklování všechny PSoC běhy



Obr. 57 Tři PSoC běhy. Závislost napětí na konci vybíjení na počtu cyklů. Porovnání aditiv C a TiO<sub>2</sub> s různými přitlaky.



Obr. 58 Tři PSoC běhy. Závislost napětí na konci nabíjení na počtu cyklů. Porovnání aditiv C a  $\text{TiO}_2$  s různými přtlaky.

Z grafu závislosti napětí na konci nabíjení na počtu cyklů (viz Obr. 57 ), kde jsou zobrazeny všechny tři PSoC běhy je zřejmé, že nejvíce cyklů dosáhl článek s příměsí uhlíku a přtlakem  $4 \text{ N/cm}^2$ . Tento článek dosahoval nejlepších výsledků ve všech PSoC bězích. Článek s příměsí  $\text{TiO}_2$  a přtlakem  $6 \text{ N/cm}^2$  má v součtu druhý nejvyšší počet cyklů, v jednotlivých PSoC bězích však dosahoval horších výsledků než článek s příměsí uhlíku a přtlakem  $4 \text{ N/cm}^2$ . Ostatní články dosáhly ve srovnání s těmito dvěma články horších výsledků.

Z grafu závislosti napětí na konci nabíjení (viz Obr. 58 ) lze pozorovat nárůst nabíjecího napětí během života článků.

## 11 Závěr

Během doby, co jsem navštěvoval pracoviště elektrochemických zdrojů na Ústavu elektrotechnologie, jsem se seznámil s problematikou VRLA baterií používaných v režimu PSoC v hybridních elektrických vozidlech. Za pomoci vedoucího práce jsem se obeznámil s měřicí metodou a automatizovaným pracovištěm. Společně s ostatními členy laboratoře jsem vyrobil několik elektrod se systémem rovnoběžných nespojitých žebířů, které se používají během námi prováděných experimentů. Současně jsem se podílel na přípravě experimentu.

Hlavním cílem práce bylo otestovat aditiva přidaná do aktivní hmoty záporných elektrod a optimální přitlak, aby se prodloužila životnost akumulátorů v režimu PSoC. Hlavní příčinou selhání akumulátorů je nevratná sulfatace aktivní hmoty záporné elektrody a s ní spojená změna povrchové struktury, kde dochází k nárůstu množství a velikosti zrn síranu olovnatého.

Experimenty ukazují, že přidaná aditiva uhlík a oxid titaničitý společně s optimálním přitlakem působí pozitivně na životnost olověného akumulátoru. Tato aditiva působí z největší pravděpodobnosti tak, že zabraňují rekrystalizaci síranu olovnatého povrchové struktury záporné aktivní hmoty.

Během experimentu probíhalo měření odporu přechodu kolektor – aktivní hmota ( $R_k$ ) a odporu aktivní hmoty ( $R_m$ ). Změny odporů se mění během života článku v jednotkách miliohmů. Z toho lze usoudit, že vodivost příměsí nemá vliv na životnost olověného akumulátoru v režimu PSoC.

Mechanismus sulfatace záporné elektrody, který je spojen s PCL-3 efektem není ještě zcela objasněn, nicméně je zřejmé, že je možné ho potlačit přidáním aditiv a aplikací přitlaku. Přesná role aditiv a hledání optimálního typu i množství bude předmětem dalších výzkumů, které by v konečném důsledku měly vést k výrobě bezúdržbového olověného akumulátoru vhodného pro použití v hybridních elektrických vozidlech.

## 12 Seznam použitých zdrojů

- [1] THOMAS, Sandy. *Transportation options in a carbon-constrained world: Hybrids, plug-in hybrids, biofuels, fuel cell electric vehicles, and battery electric vehicles*. International Journal of Hydrogen Energy. 2009, 34, s. 9279-9296.
- [2] Wikipedia [online]. 2009 [cit. 2009-02-10]. Dostupný z WWW: <<http://de.wikipedia.org/wiki/Elektroauto>>.
- [3] Wikipedia : *Hybrid electric vehicle* [online]. 2006 , 12.10.2009 [cit. 2009-10-16]. Dostupný z WWW: <[http://en.wikipedia.org/wiki/Hybrid\\_electric\\_vehicle#cite\\_note-9](http://en.wikipedia.org/wiki/Hybrid_electric_vehicle#cite_note-9)>.
- [4] Novinky.cz [online]. 28.12.2010 [cit. 2011-02-01]. Peugeot pronajme ČEZu 65 elektromobilů. Dostupné z WWW: <<http://www.novinky.cz/auto/218964-peugeot-pronajme-cezu-65-elektromobilu.html>>.
- [5] HybridCARS : *History of Hybrid Vehicles* [online]. 2006 , 25.4.2006 [cit. 2009-10-12]. Dostupný z WWW: <<http://www.hybridcars.com/history/history-of-hybrid-vehicles.html>>.
- [6] Novinky.cz [online]. 20.1.2011 [cit. 2011-02-01]. Porsche představilo supersportovní hybrid 918 RSR. Dostupné z WWW: <<http://www.novinky.cz/auto/222349-porsche-predstavilo-supersportovni-hybrid-918-rsr.html>>.
- [7] Novinky.cz [online]. 20.1.2011 [cit. 2011-02-01]. Volkswagen XL1: nejspornější hybridní auto na světě . Dostupné z WWW: <<http://www.novinky.cz/auto/223559-volkswagen-xl1-nejuspornejši-hybridni-auto-na-svete.html>>.
- [8] SVOBODA, Marek. *Vliv příměsí v olověných akumulátorech pro hybridní elektrická vozidla.* Brno, 2009. 38 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií.
- [9] MOSELEY, P. *High-rate, valve-regulated lead–acid batteries — suitable for hybrid electric vehicles?*. Journal of Power Sources. 1999, 84, s. 237-241.
- [10] VANĚK, J.; KŘIVÁK, P.; NOVÁK, V.. *Alternativní zdroje energie*. Brno: FEKT VUT, 2006.
- [11] BERNDT, D. *Valve-regulated lead-acid batteries*. Journal of Power Sources. 2001, 95, s. 2-12.
- [12] Wikipedia [online]. 2008 [cit. 2008-10-06]. Dostupný z WWW: <[http://cs.wikipedia.org/wiki/Palivov%C3%BD\\_%C4%8DI%C3%A1nek](http://cs.wikipedia.org/wiki/Palivov%C3%BD_%C4%8DI%C3%A1nek)>.
- [13] NELSON, Robert F. *Power requirements for batteries in hybrid electric vehicles*. Journal of Power Sources. 2000, 91, s. 2-26.
- [14] Banner Batterien [online]. 2007 [cit. 2008-10-07]. Dostupný z WWW: <<http://www.bannerbatteries.com/banner/produkte>>.
- [15] DIMITROV, M; PAVLOV, D. *Influence of grid alloy and fast charge on battery cycle life and structure of the positive active mass of lead acid batteries*. Journal of Power Sources. 2001, 93, s. 234-257.

- [16] PAVLOV, D. *Supression of premature capacity loss by methods based on gel-crystal concept of the PbO<sub>2</sub> electrode*. Journal of Power Sources. 1993, 46, s. 171-190.
- [17] BAČA, Petr. *Studium jednotlivých forem předčasné ztráty kapacity bezúdržbových olověných akumulátorů VRLA*. Brno : VUTIUM, 2007. 32 s. Habilitační práce. ISBN 978-80-214-35.
- [18] BILKO, Radek. *Příčiny předčasné ztráty kapacity olověných akumulátorů pracujících v PSoC režimu*. Brno, 2007. 17 s. Pojednání o disertační práci. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií.
- [19] LÁBUS, Radek. *Automatizované měřicí pracoviště pro výzkum experimentálních článků olověných akumulátorů* Brno, 2006. 51 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií.
- [20] LINDUŠKA, Ondřej. *Automatizované měření kontaktního odporu a odporu aktivní hmoty článků olověného akumulátoru*. Brno, 2006. 54 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií.